



SZÉKFOGLALÓ ELŐADÁSOK A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIÁN

Flórián Károly

A SZÍNKÉPELEMZÉS MINT  
A TUDOMÁNYÁGAKAT ÁTHIDALÓ  
ANALITIKAI KÉMIAI MÓDSZER  
MÚLTJA, MAI HELYZETE ÉS JÖVŐJE



Terintetes Nagy 97  
 lemondó szabályainak 32. §-a így szól:  
 "A jelenlegi választott tag, a hűszöke kivétel  
 nélkül, a szabályokba tartozó dolgozat felolvasásával,  
 személyes megismerés felvételén és a hűszöke  
 legfeljebb egy év alatt szöveget foglalt; hűszöke  
 szabályok megismerésénél."

mint önzest szavak  
következésére figyelemmel  
szükségtelen.  
Indítványba hozatik tehát, hogy egyelőre az  
1861. <sup>19</sup>ig<sup>19</sup> választott s szerfoglalás által meg nem  
tett <sup>rendes</sup> tagok nevei a helynyoból kitöröltesse, az 1861-  
és 62-ig választottak a pályára emeltesse, jó-  
váre pedig a titkari hivatal oda utasítsa, hogy  
evidenciában karta's véget az újon választottakat,  
míg szék nem foglaltat, a sorozatba fel ne vegye.

1. Baller's Moir  
 2. Lacy  
 3. Hollan Emige

853  
1865

13 Kensington  
Kensington  
John Henry  
r. rag John Henry  
Glenwood

Flórián Károly

A SZÍNKÉPELEMZÉS MINT  
A TUDOMÁNYÁGAKAT ÁTHIDALÓ ANALITIKAI  
KÉMIAI MÓDSZER MÚLTJA,  
MAI HELYZETE ÉS JÖVŐJE

SZÉKFOGLALÓK  
A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIAÁN

A 2013. május 6-án megválasztott  
akadémikusok székfoglalói

Flórián Károly

A SZÍNKÉPELEMZÉS MINT  
A TUDOMÁNYÁGAKAT ÁTHIDALÓ  
ANALITIKAI KÉMIAI MÓDSZER  
MÚLTJA, MAI HELYZETE ÉS JÖVŐJE



Magyar Tudományos Akadémia • 2015

Az előadás elhangzott 2014. május 22-én

Sorozatszerkesztő: Bertók Krisztina

Olvasószerkesztő: Laczkó Krisztina

Borító és tipográfia: Auri Grafika

ISSN 1419-8959

ISBN 978-963-508-795-2

© Flórián Károly

Kiadja a Magyar Tudományos Akadémia  
Kiadásért felel: Lovász László, az MTA elnöke  
Felelős szerkesztő: Kindert Judit  
Nyomdai munkálatok: Kódex Könyvgyártó Kft.

A székfoglaló előadás a teljességre való igény nélkül az atomemissziós színkép-elemzés szerepét jellemzi a földtudományokban, valamint más tudományágakban. Az atomspektroszkópia Bunsen és Kirchhoff által való bevezetésétől (1859) kezdve szorosan kapcsolódik geokémiai alkalmazásokhoz. Már az 1860–1868-as években több új elemet (Rb, Cs, In, Ge, Ga, Sm, He) fedeztek fel, illetve azonosítottak a módszer segítségével, sőt több így felfedezett elem elnevezése is a színképvonalainak színezésén alapult. Míg a geokémiai alkalmazásokat évtizedeken keresztül az ún. spd-skálán alapuló félkvantitatív módszer uralta, W. Gerlach bevezette a homológ színképvonalak módszerét, amely a Lomakin és Scheibe által leírt színkép-vonalintenzitás/elemkoncentráció függvényrel kiegészítve lefektette a máig is érvényes kvantitatív színképelemzés alapjait. A történelmi áttekintés nem lenne teljes, ha nem említenénk meg Konkoly-Thege Miklóst, az ógyalai (ma Hurbanovo) csillagvizsgáló megalapítóját, aki már 1890-ben színképelemzési szakkönyveket adott ki. Lényeges változásokhoz vezetett a modern, ICP-alapú gerjesztés, valamint a spektrometriás fényintenzitás-mérés (a hagyományos ívgerjesztés, illetve fotográfias színképvonal-feketedés mérése helyett) bevezetése. Az elsődlegesen csak oldatos eljárások azonban a komplikált feltárásokat igénylő geológiai mintáknál nem voltak a legmegfelelőbbek, így a földtudományokban is az érdeklődés az ún. szilárdmintás módszerek felé fordult, ezeket, valamint a „zöld kémia” szempontjainak is megfelelő előnyeit részletesebben bemutatom. Ehhez kapcsolódva több más tudományágban való alkalmazást is ismertetek. Az utóbbi időben ismét komoly szerep vár a szervesetlen elemanalitikai módszerekre, geológiai minták elemzésénél a legutóbb kifejlesztett, lézerrel indukált színképelemzési módszerek (LIBS) mellett a hagyományos eljárásokra is új kihívások várnak.

**Kulcsszavak:** atomspektrometria, geológiai és környezetvédelmi alkalmazások, történelmi visszatekintés és mai lehetőségek

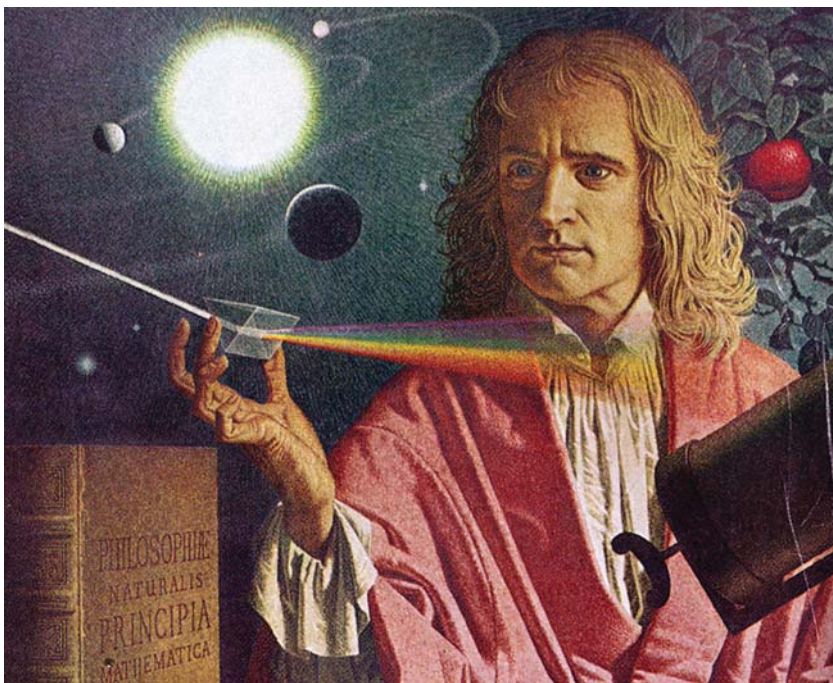
## TARTALOM

- Bevezetés
- Az atomemissziós színképelemzés alapjai (kvalitatív és kvantitatív színeképelemzés)
- Sugárforrások – ívgerjesztés / variációk
- Félkvantitatív módszerek a geokémiában / spd-skála
- A kvantitatív színképelemzés alapelvei
- A fényintenzitás mérése a színképelemzésben
  - Spektográfia, feketedésmérés és -transzformáció
  - Spektometria – a fotoelektromos intenzitásmérés
- A történelmi áttörés – az induktív csatolású plazma / ICP
- Szilárdmintás eljárások
- Színképelemzés a földtudományokban (1. tudományág)
  - Történelmi áttekintés
  - Színképelemzés a földtudományokban – a jelen és a jövő
- Régészeti vizsgálatok – a 2. tudományág
- Az anyagtudományok – a 3. tudományág
- A környezetvédelem – a 4. tudományág
- Az analitikai kémia két arca: elmélet vs. alkalmazások
  - Termokémiai folyamatok – párolgási görbék szerkesztése
  - Színképvonalpárok megválasztásának feltételei – a szórásdiagramok
  - A mátrixhatás a színképelemzésben és ennek ellenőrzése
  - Kalibrálás a színképelemzésben: több-, illetve egystandardos kalibrálóeljárások
  - Az információelmélet alkalmazása színképelemző módszerek értékelésére
- A módszer jövőbeli kilátásai
- Összefoglalás
- Köszönetnyilvánítás
- Irodalom



# BEVEZETÉS

Az emissziós színeképlelemzés elvének kezdeteit már ott találhatjuk, amikor Isaac Newton egy prizmát helyezvén a napsugárzás irányába (1. ábra) észlelte a fényfelbontást.



1. ábra. Isaac Newton – a fényfelbontás felfedezése

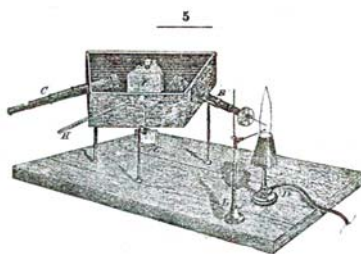
Természetesen még több évszázad telt el addig, amíg Bunsen (3a ábra) és Kirchhoff (3c ábra) megalkotották és nyilvánosságra hozták ([1] –2. ábra) az első spektroszkópot (3b ábra).



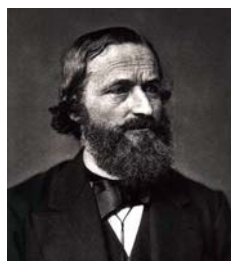
2. ábra. Bunsen és Kirchhoff eredeti közleményének címlapja



a)  
Robert Wilhelm Bunsen  
(1811–1899)



b)  
A spektroszkóp



c)  
Gustav Kirchhoff  
(1801–1887)

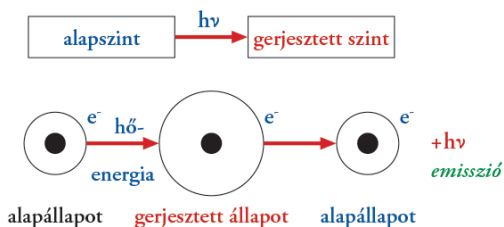
3. ábra



# AZ ATOMEMISSZIÓS SZÍNKÉPELEMZÉS ALAPJAI (KVALITATÍV ÉS KVANTITATÍV SZÍNKÉPELEMZÉS)

Egy semleges atom megfelelő energia (többnyire hőenergia) hatására úgynevezett gerjesztett állapotba kerül, ennek folytán a külső szférán elhelyezkedő elektron átmenetileg egy magasabb energetikai szintet ( $E_3$  a 6. ábrán) foglal el. Ez az instabil állapot nagyon rövid ideig ( $10^{-8}$  s) áll fenn, az elektron visszakerül az energetikailag stabil alapszintre ( $E_0$  a 6. ábrán), és a felvett energiát az atom fényenergia (fotonsugár) formájában kisugározza (emitálja). A magasabb energetikai szintről való visszatérés nem feltétlenül egyszeri, hanem lépcsőzetesen játszódik le, így minden energetikai átmenetnek egy megfelelő ( $\Delta E = h\nu$ ) sugárzás felel meg egy konkrét ( $\lambda = c/\nu$ ) hullámhosszal.

## Az atomemissziós színeképelemzés elve

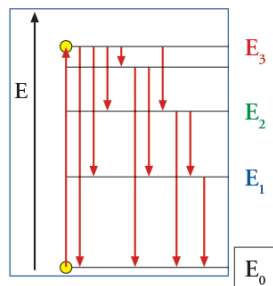


$$E_{\text{fotón}} = h \cdot \nu$$

$h$  - Planck-konstáns ( $6,6256 \cdot 10^{-34}$  Js)

$$\nu = c / \lambda$$

$c$  - a fény sebessége ( $2,9979 \cdot 10^8$  ms<sup>-1</sup>)



$$\Delta E = E_3 - E_0$$

$$\Delta E = E_3 - E_1$$

$$\Delta E = E_3 - E_2$$

$$\Delta E = E_2 - E_0$$

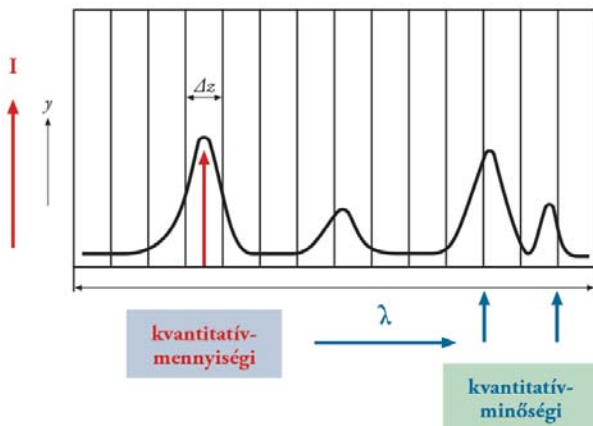
$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$\Delta E = E_1 - E_0$$

$h \cdot \nu$

6. ábra. Az emissziós színeképelemzés elvének vázlata

Az ilyen módon keletkező színképvonalak specifikusak az adott elemre, helyzetük a hullámhosszskálán egyedi, és alapját képezi a minőségi (kvalitatív) elemzésnek, míg a konkrét sugárzás (színképvonal) intenzitása az adott elem mennyiségét jellemzi, és így alapja a mennyiségi (kvantitatív) elemzésnek, ahogyan ezt a 7. ábra szemlélteti. Az emissziós színképek gerjesztési folyamataira, valamint a fényintenzitás mérésének történelmére és módszereire a továbbiakban még részletesen kitérünk.

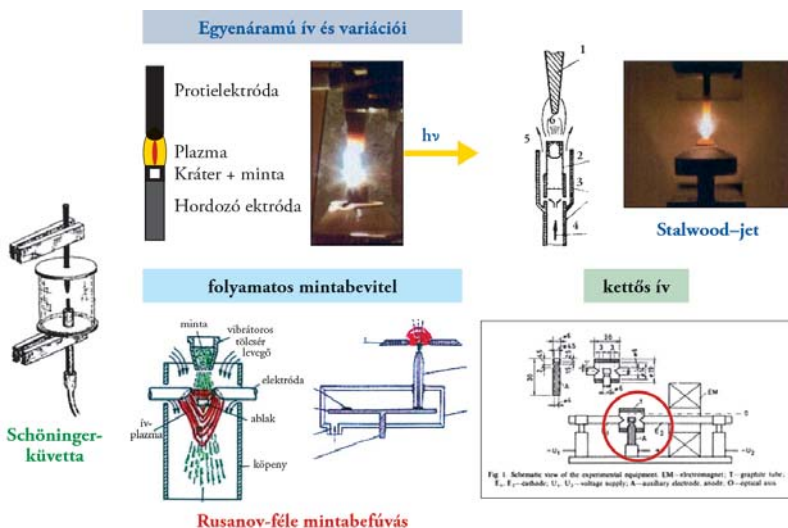


7. ábra. A minőségi és mennyiségi színképelemzés elve

## SUGÁRFORRÁSOK – ÍVGERJESZTÉS / VARIÁCIÓK

A színképelemzés kezdeteiben a Bunsen és Kirchhoff által szerkesztett első spektroszkópnál (2. ábra) a Bunsen-égő lángja szolgált gerjesztésre. Ez az energetikailag gyenge fényforrás csak néhány elem (alkálielemek, alkáliföldfémek) gerjesztését tette lehetővé. Lényeges előlépést jelentett az elektromos fényforrások bevezetése, ezek közül az egyenáramú ívgerjesztés játszott vezető sze-

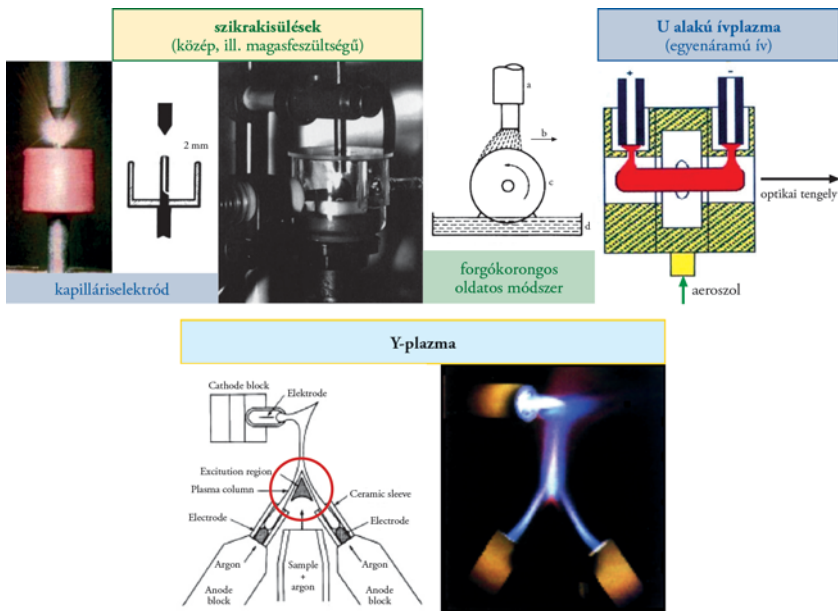
repet. Különböző elrendezések lehetővé tették gázatmoszférák alkalmazását is (Stalwood-jet, Schöniger-küvetta), javaslatok születtek poralakú minták folyamatos mintabevitelére is (8. ábra), amely az oldatok esetében nem jelentett problémát, itt azonban főleg a szikragerjesztés volt szokásos (9. ábra). Az ívgerjesztés hatékonyságának növelésére az ún. kettős ívet javasolták [5].



8. ábra. Az egyenáramú ívgerjesztés változatai

## FÉLKVANTITATÍV MÓDSZEREK A GEOKÉMIÁBAN / SPD-SKÁLA

Az atomemissziós színeképelemzés Bunsen és Kirchhoff által való bevezetése óta szoros kapcsolatban állt földtani [8] és később környezeti [9] minták elemzésével. Annak ellenére, hogy a módszer alkalmazása több új elem felfedezéséhez járult hozzá, valódi kifejlődése [10] csak az első világháború idején állt be (acélok elemzése kohászatban és gépészetben). Annak ellenére, hogy a homológ

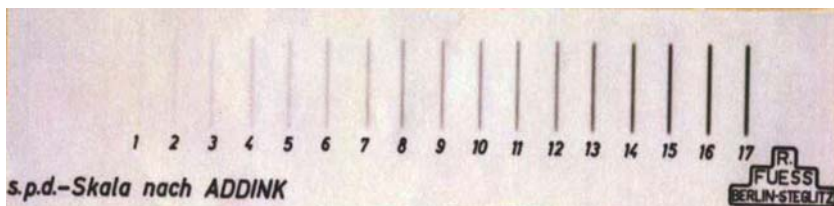


9. ábra. Oldatok gerjesztése szikrakisülésekben, ívplazmában [6], illetve Y-plazmában [7]

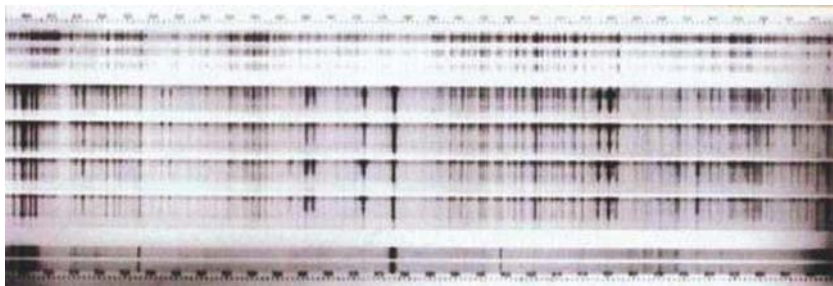
vonalpárokon alapuló módszer (Gerlach, 1930) és a színeképlemezés alapegyenletének bevezetése (Lomakin–Scheibe, 1929/1930) lehetővé tette (részletesebben később) a kvantitatív elemzéseket, a geokémiai elemzéseknél még hosszú évekig sikeresen alkalmazták [11] az spd-skálán (10. ábra) alapuló félkvantitatív módszert.

Ennél a módszernél a fotográfias színeképlemezen (11. ábra) található színkép vonalak feketedését vizuálisan összehasonlítják a skálán található különböző intenzitású vonalakkal, és kb. fél nagyságrendnyi pontossággal becsülik meg a mintában talált elem koncentrációját. Ehhez az eljáráshoz kifejlesztettek [12] egy félautomatikus kiértékelő egységet is (12. ábra).

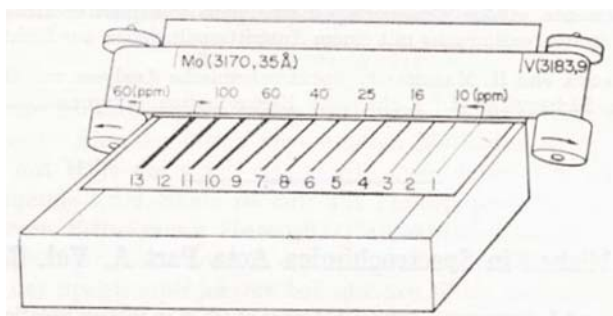




10. ábra. A félkvantitatív geokémiai elemzéseknél alkalmazott spd-skála



11. ábra. Színképlemezre fotográfiásan rögzített színképek



12. ábra. A [12] szerinti félautomatikus kiértékelő berendezés



# A KVANTITATÍV SZÍNKÉPELEMZÉS ALAPELVEI

A mennyiségi (kvantitatív) színeképelemzés alapjai W. Gerlach (13. ábra) munkásságával [13–15] és javaslataival függnek össze, elsősorban a homológ vonalpárok elvének bevezetésével, valamint az ún. vonatkoztató elem alkalmazásával.



13. ábra. Walter Gerlach professzor [10]

Ennél az eljárásnál a vizsgált (analitikai) elem (X) színeképvonal-intenzitása ( $I_X$ ) helyett a vizsgált elem és a vonatkoztató elem (R) intenzitásvizonyát ( $I_X/I_R$ ), illetve ennek logaritmikus változatát (1. képlet) alkalmazzák analitikai jelként:

$$\Delta Y = \log \frac{I_X}{I_R} = \log I_X - \log I_R = Y_X - Y_R \quad (1)$$

A vonatkoztató elem több követelménynek kellett, hogy megfeleljen, többek között az adott vizsgált (analitikai) elem és a hozzárendelt vonatkoztató elem gerjesztési ( $E_{\text{excit.}}$ ) és ionizációs ( $E_{\text{ioniz.}}$ ) potenciáljainak közelsége, valamint ezen elemek hasonló párolgási tulajdonságai említethetők meg. A múlt század 60-as és 70-es éveiben matematikai-statisztikai módszerek alkalmazásával tökéletesítették a vonatkoztató elem megválasztását, az ún. szórásdiagramos módszerre [16–19] még a továbbiakban részletesebben kitérünk.

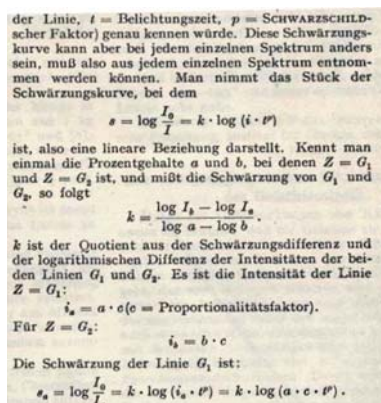
A mennyiségi (kvantitatív) színképelemzés további mérőföldkövét a Lomakin és Scheibe–Schnettler által definiált összefüggése jelentette az adott elem színképvonal-intenzitásának ezen elem koncentrációjával a mintában (2. képlet):

$$I = a \times c^b \quad (2)$$

A 14. ábrán látható a két alapvető közlemény [20, 21] egy-egy részlete.



a) Lomakin [20]



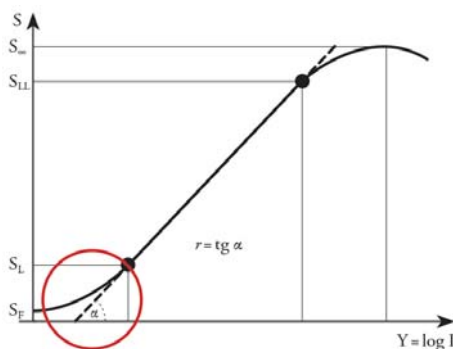
b) Scheibe–Schnettler [21]

14. ábra. A mennyiségi színképelemzés alapegyenletét bevezető két közlemény részletei

# A FÉNYINTENZITÁS MÉRÉSE A SZÍNKÉPELEMZÉSBEN

## Spektrográfia, feketedésmérés és -transzformáció

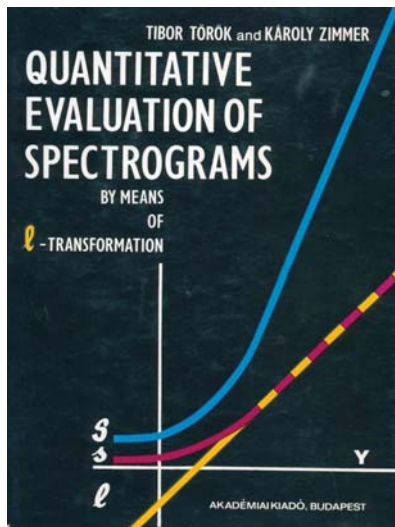
Túlhaladva az első spektroszkópon, ahol a színeképvonalakat csak szabad szemmel észlelték, a továbbiakban hosszú évtizedeken keresztül a fényképészeti (fotográfias) színeképörögzítés (spektrográfia) és a színeképlemezeken rögzített színeképvonalak feketedéseinek mérése képezte a fényintenzitás mérését a színeképlemezben. Miután ezeket az eljárásokat a múlt század 70-es és 80-as éveiben bőven alkalmazták, ebben az időszakban a feketedésmérés és -transzformáció volt egyike a fontos elméleti kérdéseknek. A színeképvonalak feketedésének és a színeképlemezre irányított fényintenzitásnak az összefüggése ugyanis nem lineáris az egész tartományban, hanem a legalacsonyabb és legmagasabb feketedésértékeknél elhajlik (15. ábra).



15. ábra. Az  $S$  feketedés és  $I$  színeképvonal-intenzitás összefüggése, az ún. feketedési görbe

Az alsó tartományban való elhajlás a legkisebb elemkoncentrációknak megfelelő  $S$  értékeknél áll be, ami lényegesen csökkenti a nyomelemzések le-

hetőségét. Ezért a színeképelemzők figyelme olyan feketedéstranszformációs eljárásokra irányult, amelyek ezt a nemlineáris szakaszt lineárisra transzformálnák. Itt úttörő szerepet játszott Török Tibor és Zimmer Károly munkássága, amelynek eredményeként megszületett az  $\ell$ -transzformáció. Ennek definícióját és részletes leírását, beleértve a megfelelő átszámítási táblázatokat a [22] monográfia (a címloldal a 16. ábrán látható) tartalmazza.



16. ábra. Az  $\ell$ -transzformáció alapkönyvének címloldala

A színeképvonal  $S$  feketedését a fotometriás (denzitometriás) mérésnek megfelelően a (3) képlet definiálja, az  $\ell$ -transzformáció alapképletét a (4) képlet jellemzi, a szükséges kisegítő számításokat az (5) és a (6) képletek foglalják össze.

$$S = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad (3)$$

$$P_\ell = s - (k - s) * d \quad (4)$$

$$D = S - \log (10^s - 1) \quad (5)$$

$$d = D / \gamma \quad s = S / \gamma \quad (6)$$

ahol  $\gamma$  a színeképlemez meredeksége ( $\gamma = \operatorname{tg} \alpha$ , 15. ábra).

$k = 50$									
$s$	$l$	$s$	$l$	$s$	$l$	$s$	$l$	$s$	$l$
50.0	50.0								
49.8	49.8	43.2	41.8	36.6	33.3	30.0	24.0	23.4	13.3
49.6	49.5	43.0	41.6	36.4	33.1	29.8	23.7	23.2	12.9
49.4	49.3	42.8	41.3	36.2	32.8	29.6	23.4	23.0	12.6
49.2	49.1	42.6	41.1			29.4	23.1	22.8	12.2
49.0	48.8	42.4	40.8	36.0	32.5	29.2	22.7	22.6	11.9
48.8	48.6	42.2	40.6	35.8	32.2	29.0	22.4	22.4	11.5
48.6	48.4			35.6	32.0	28.8	22.1	22.2	11.1
48.4	48.1	42.0	40.3	35.4	31.7	28.6	21.8		
48.2	47.9	41.8	40.1	35.2	31.4	28.4	21.5	22.0	10.8
		41.6	39.8	35.0	31.1	28.2	21.2	21.8	10.4
48.0	47.7	41.4	39.6	34.8	30.9			21.6	10.0
47.8	47.4	41.2	39.3	34.6	30.6	28.0	20.9	21.4	9.7
47.6	47.2	41.0	39.1	34.4	30.3	27.8	20.6	21.2	9.3
47.4	46.9	40.8	38.8	34.2	30.0	27.6	20.3	21.0	8.9
47.2	46.7	40.6	38.6			27.4	19.9	20.8	8.5
47.0	46.5	40.4	38.3	34.0	29.8	27.2	19.6	20.6	8.2
46.8	46.2	40.2	38.1	33.8	29.5	27.0	19.3	20.4	7.8
46.6	46.0			33.6	29.2	26.8	19.0	20.2	7.4
46.4	45.7	40.0	37.8	33.4	28.9	26.6	18.7		
46.2	45.5	39.8	37.5	33.2	28.6	26.4	18.3	20.0	7.0
		39.6	37.3	33.0	28.3	26.2	18.0	19.8	6.6
46.0	45.3	39.4	37.0	32.8	28.1			19.6	6.2
45.8	45.0	39.2	36.8	32.6	27.8	26.0	17.7	19.4	5.8
45.6	44.8	39.0	36.5	32.4	27.5	25.8	17.4	19.2	5.4
45.4	44.5	38.8	36.2	32.2	27.2	25.6	17.0	19.0	5.0
45.2	44.3	38.6	36.0			25.4	16.7	18.8	4.6
45.0	44.0	38.4	35.7	32.0	26.9	25.2	16.4	18.6	4.2
44.8	43.8	38.2	35.5	31.8	26.6	25.0	16.0	18.4	3.8
44.6	43.5			31.6	26.3	24.8	15.7	18.2	3.4
44.4	43.3	38.0	35.2	31.4	26.0	24.6	15.4		
44.2	43.1	37.8	34.9	31.2	25.7	24.4	15.0	18.0	3.0
		37.6	34.7	31.0	25.4	24.2	14.7	17.8	2.6
44.0	42.8	37.4	34.4	30.8	25.2			17.6	2.1
43.8	42.6	37.2	34.1	30.6	24.9	24.0	14.3	17.4	1.7
43.6	42.3	37.0	33.9	30.4	24.6	23.8	14.0	17.2	1.3
43.4	42.1	36.8	33.6	30.2	24.3	23.6	13.6	17.0	0.8

17. ábra. Részlet az  $l$ -transzformációs táblázatból

Ebben az időben vette kezdetét a sikeres sokéves együttműködés a kassai Műszaki Egyetem Kémia Tanszéke és az ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke között, a közös témák egyike pont a feketedés mérésére, valamint az ezzel összefüggő számításokra irányult. Miután a fent bemutatott, táblázatok

segítségével végzett feketedéstranszformáció igen hosszadalmas és fáradtságos volt, számítógépprogramokat dolgoztunk ki [23] egyrészt a transzformációs állandók ( $\gamma$ ,  $k$ ) kiszámítására, másrészt magának az  $\ell$ -transzformációnak az elvégzésére. Ezek a programok a mai napig működnek és a spektrográfias értékelésnél alkalmazhatók.

A feketedési görbe elhajlásának a magasabb feketedésértékeknél két oka van:

1. az eddig alkalmazott színképvonal-fotométerek (G-II, MD-100: C. Zeiss-Jena, MF-2) alkalmatlansága magasabb feketedések ( $S > 2,0$ ) precíz/megbízható mérésére;
2. az alkalmazott színképlemez telítése, vagyis a fotoérzékeny réteg ki-merítése.

Míg a második okot elvileg nem lehet megkerülni, a színképvonal-fotométerek (denzitométerek) modernizálása terén lényeges előrelépést jelentett a KFKI-ban kifejlesztett [24] modernizált, G-II-KFKI jelölésű színképvonal-fotométer (18. ábra). Ennek tesztelésére ugyancsak a fent említett együttműködés keretében került sor, az eredményeket a [25] monográfia foglalta össze.

A modernizált G-II-MFKI színképvonal-fotométernél a hagyományos fotométereknél alkalmazott fotocellát egy fotoellenállással helyettesítették, amely 7 nagyságrenden belül lineáris viszshangot biztosított, ennek köszönhetően a maximálisan mérhető feketedésértékek is 2 nagyságrenddel növekedtek, amint ezt az 1. táblázatban összefoglalt adatok is bizonyítják. Ezen felül a modernizált fotométert egy maximum/minimum kijelzővel is ellátták (18. ábra, jobb oldal), amely igen kényelmessé tette a mérések elvégzését.

Ugyanakkor a G-II-MFKI színképvonal-fotométerrel végzett mérések (a valóban mért értékek és az elméletileg mérendő értékek különbségével definiált) pontossága a hagyományos színképvonal-fotométerek pontosságát lénye-



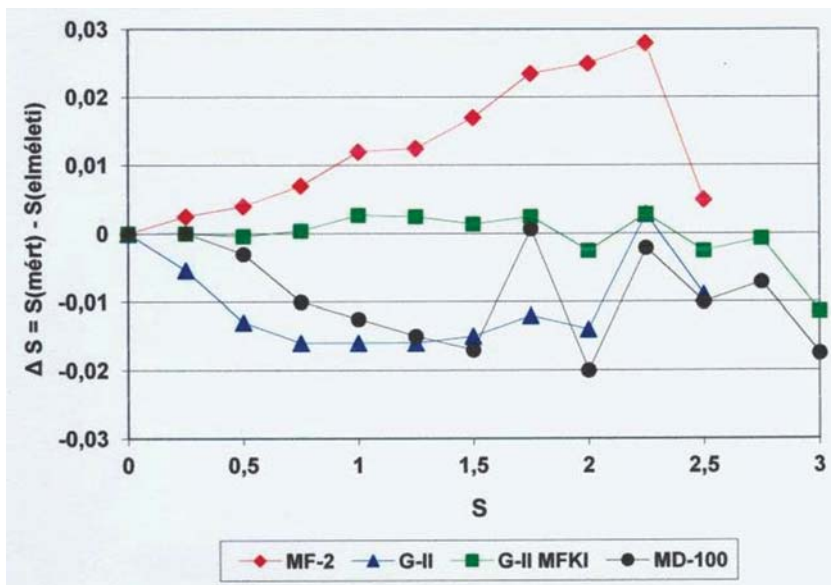
18. ábra. A G-II-MFKI denzitóméter

gesen felülmúlja (19. ábra). Ezek az újítások, valamint a különböző kiértékelő számítógépprogramok bevezetése a gyakorlatba növelték ugyan a spektrográfias eljárások megbízhatóságát, de ezek már nem tudtak versenyezni az egyidejűleg már sikeresen alkalmazott spektrometriás (fotoelektromos intenzitásmérés) módszerekkel.

1. táblázat. Az egyes színképvonal-fotométerekkel mérhető maximális feketedéértékek [25]

Színképvonal-fotométer	$S_{\text{maximum}}$
MF-2	1,5–1,8
G-II	2,0–2,2
MD-100	~ 3,1
G-II MFKI	~ 4,0

A geokémiai elemzéseknél ennek ellenére még hosszabb ideig alkalmazták a „klasszikus” spektrográfias eljárásokat is [11, 26–29].



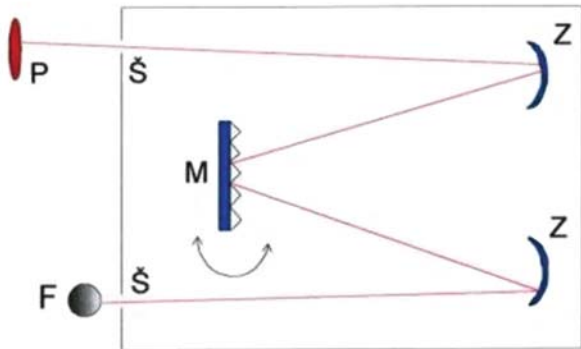
19. ábra. A különböző színekpvonalfotométerekkel végzett mérések pontossága [25]

## Spektrometria – a fotoelektromos intenzitásmérés

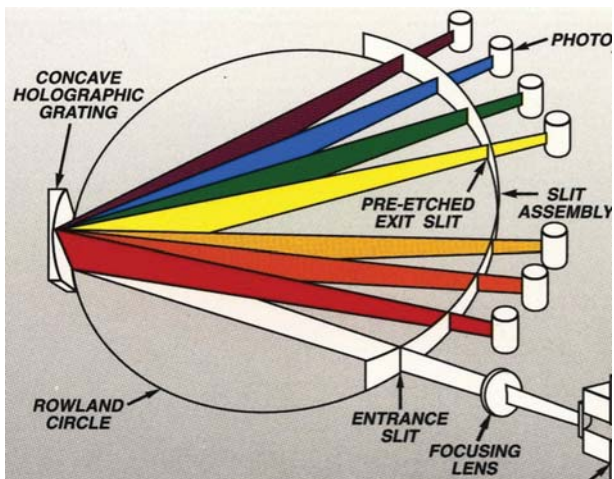
A múlt század 70-es éveiben a színekpelemzésben egyre inkább a fotoelektromos intenzitásmérést alkalmazták, különböző elrendezésű spektrométerekkel, a két alapvető lehetőséget (szekvens, illetve sokcsatornás elrendezés) a 20. és a 21. ábra szemlélteti. Míg az első esetben (20. ábra) egy, az intenzitást mérő egység (többnyire fotosokszorozó – 22. ábra, illetve  $F$  a 20. ábrán) elé helyezett kimenő résre ( $\check{S}$  a 20. ábrán) vetítik fokozatosan egy mozgó rács ( $M$  a 20. ábrán) segítségével a különböző hullámhosszú színekpvonalakot, a sokcsatornás elrendezésnél



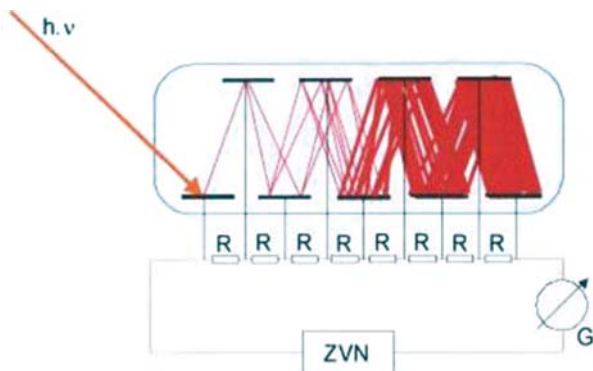
(21. ábra) a fix (előre megválasztott) hullámhosszoknak megfelelő helyeken, egy Rowland-körön elhelyezett szekundér réseken keresztül vetítik a színekpvonalakat a réseket mögött elhelyezkedő fotoszorosozókra (22. ábra).



20. ábra. A szekvens elrendezés vázlata

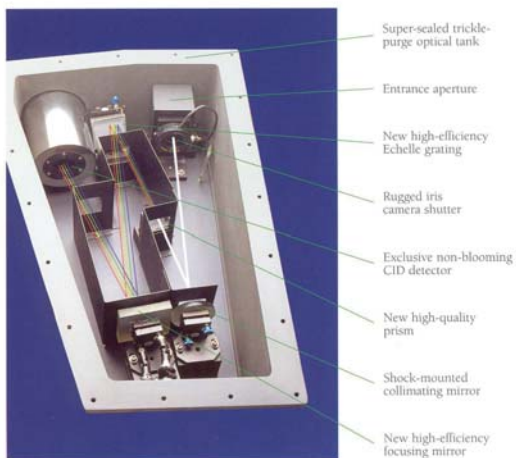


21. ábra. A sokcsatornás elrendezés elvi vázlata

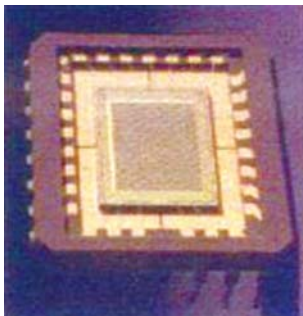


22. ábra. A fotosokszorozó elvi vázlata

A mai spektrométerek sokszor az ún. Echelle-rácson alapuló elrendezést alkalmaznak (23. ábra), itt az intenzitásmérést egy CID-csip (24. ábra) látja el, amely többnyire  $512 \times 512$  pixelt (fotoellenállást) tartalmazva kétdimenziós színképek megszerzését teszi lehetővé.



23. ábra. Az Echelle-rácsos spektrométeres elrendezés



24. ábra. CID-csip

## A TÖRTÉNELMI ÁTTÖRÉS – AZ INDUKTÍV CSATOLÁSÚ PLAZMA/ICP

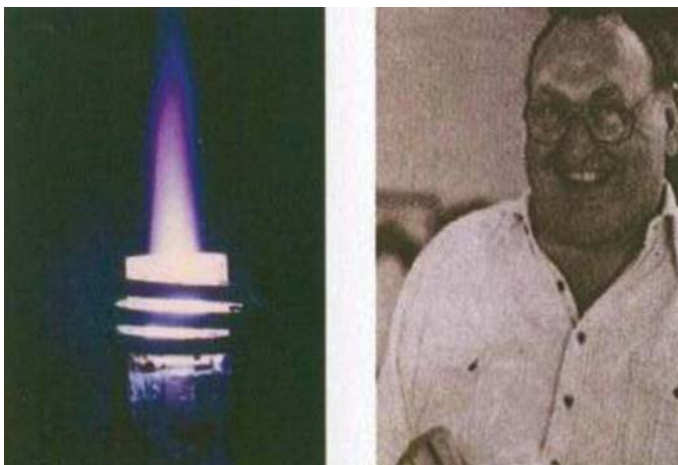
A múlt század 60-as éveiben világot látott az új, forradalmi jellegű sugárforrás az emissziós színeképelemzésben az indukzív csatolású plazma, az ICP. Ez logikus folytatása volt a korábbi, különböző egyenáramú ívből továbbfejlesztett, ún. „plazmaégőknek”. Az új, egymástól eltérő típusú ICP-sugárforrásokról S. Greenfield (26. ábra [30]) és V. A. Fassel (25. ábra [31]) számoltak be. Mindkét esetben oldatok bevitelére és elemzésére alkalmas szerkezetekről volt szó, ezek hosszabb ideig az oldatos színeképelemző módszerek felé irányították a színeképelemzők figyelmét. Az ICP-sugárforrás elvi elrendezését a 27. ábra szemlélteti.

## SZILÁRDMINTÁS ELJÁRÁSOK

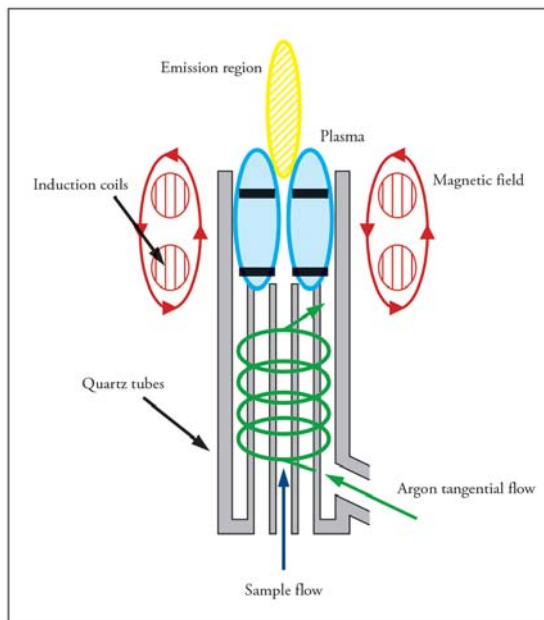
Több tudományágban (anyagtudományok – korszerű kerámiák: SiC, B<sub>4</sub>C; földtudományok – geokémiai elemzések; környezettudományok – üledékek, szállóporok) azonban nem bizonyultak az oldatos eljárások a legmegfelelőbbeknek, főleg a gyakori komplikált és hosszadalmas mintafeltárások, valamint agresszív vegyszerek alkalmazása miatt. Ezért a színeképelemzők igyekezete



25. ábra. V. A. Fassel és az általa kifejlesztett ICP-sugárforrás



26. ábra. S. Greenfield és az általa javasolt ICP-sugárforrás

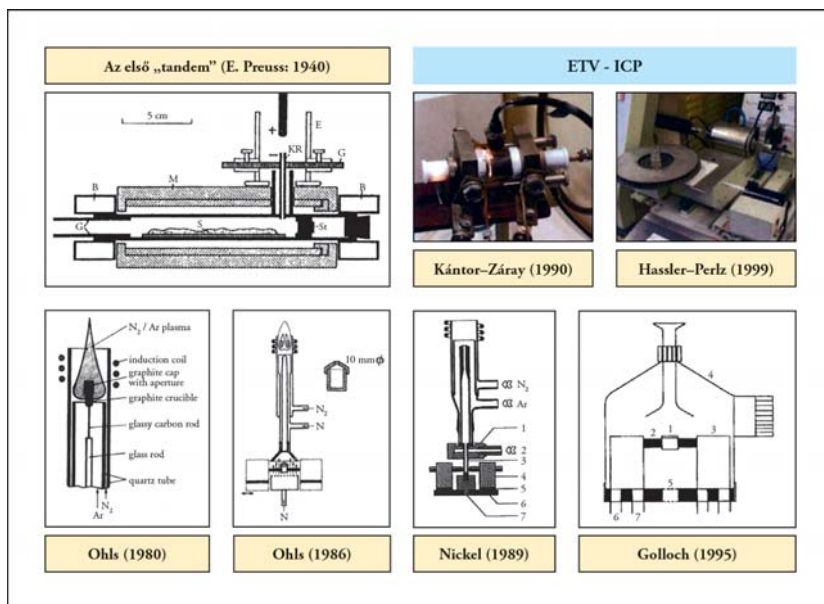


27. ábra. Az ICP-sugárforrás elvi vázlata

arra irányult, hogy a modern és nagy teljesítőképességű ICP-sugárforrást por alakú, illetve szilárd minták elemzésére is alkalmazhatóvá tegyék. Erre elvben két típusú megoldás mutatkozott:

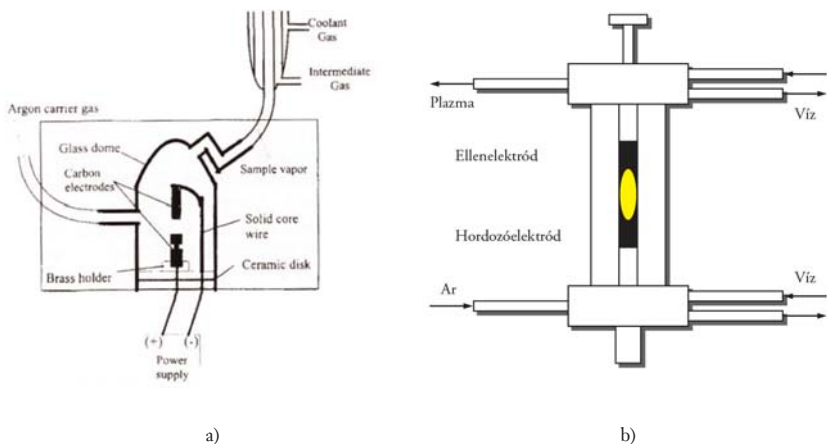
1. a szilárd/por alakú mintát egyenesen az ICP-sugárforrásban párologtatják el, atomizálják és gerjesztik;
2. a minták elpárologtatása egy független, erre alkalmas berendezésben valósul meg, a keletkezett párák egy inert gáz (többnyire Ar) segítségével továbbítódnak az ICP-sugárforrásba, ahol beáll a gerjesztési folyamat (ún. tandemmódszerek).

A különböző megoldásokat a [32] dolgozat ismerteti. Az (1) csoportba a „direct sample insertion – DSI” elnevezéssel javasolt eljárás [33], valamint a „Sample Elevator technique – SET” elnevezéssel ismertetett eljárás [34] sorolható. Mindkét esetben a por alakú mintát egy, a klasszikus ívgerjesztéses spektrográfia hordozóelektrodájához hasonló grafitkehelyben juttatják be egyenesen az ICP-be (28. ábra – Ohls, 1980). Ebbe a csoportba sorolhatók azok a konstrukciók is, amelyek egy, közvetlenül az ICP-sugárforráshoz csatlakozó berendezésben [35–38] párologtatják el a por alakú mintát (28. ábra, Ohls–Nickel–Golloch).



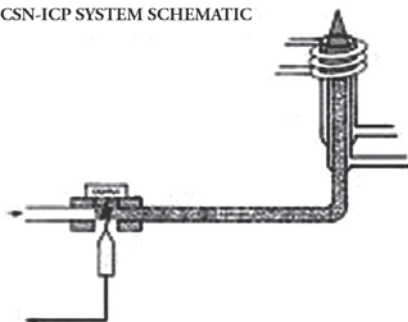
28. ábra. Néhány példa a különböző, az ICP-be való mintabeviteli eljárásra

A második csoportba sorolható az az eljárás, ahol egy cellában elhelyezett egyenáramú ívben (29a ábra) párologtatják el a por alakú mintát [39], egy hasonló cellát (29b ábra) alkalmaztak később [40] az U alakú ívplazmához csatlakoztatva. Ugyancsak ide sorolható a préselt geológiai mintákat egy szikragerjesztéssel [41], illetve lézerrel [42] elporlasztó eljárás is (30. ábra).



29. ábra. Az egyenáramú ívben való mintapárologtatáshoz szolgáló cellák [39, 40]

CSN-ICP SYSTEM SCHEMATIC



30. ábra. A szikrakisüléssel elpárologtató módszer vázlata

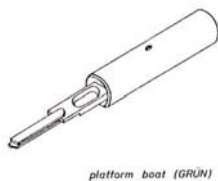
Az eredeti ötlethez (E. Preuss, 1940) azonban legközelebb azok az eljárások állnak, amelyek az eredetileg atomabszorpciós színképelemzésnél alkalmazott (Grün Analytische Mess-Systeme GmbH., Wetzlar, NSZK), elektrotermikus egységet (31. ábra) csatlakoztatták az ICP-sugárforráshoz [43], vagy új típusú elektrotermikus egységeket (28. ábra, Kántor–Záray; Hassler–Perzl) fejlesztettek ki [44, 45]. Az utóbbi egységet (Hassler–Perzl), amely az 50 csónakot tartalmazó tárcsával automatikus rendszerben működik, több üzemi és kutatólaboratóriumban alkalmazzák megfelelő ICP-spektrométerhez csatlakoztatva, legjobban a horizontális elrendezésű ICP-sugárforrással műszerezett változatok (32. ábra) váltak be.



a) Az ETV-egység



b) Mintahordozó csónak a mintával

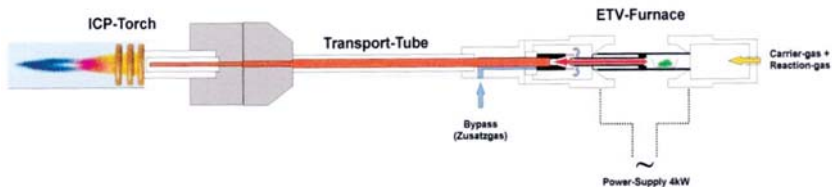


c) A csónak és a grafitső

31. ábra. A [43] szerinti Grün–Wetzlar ETV-egysége és a mintabevitel részletei  
a Grün-Analytische Mess-Systeme SM-30 prospektusa szerint

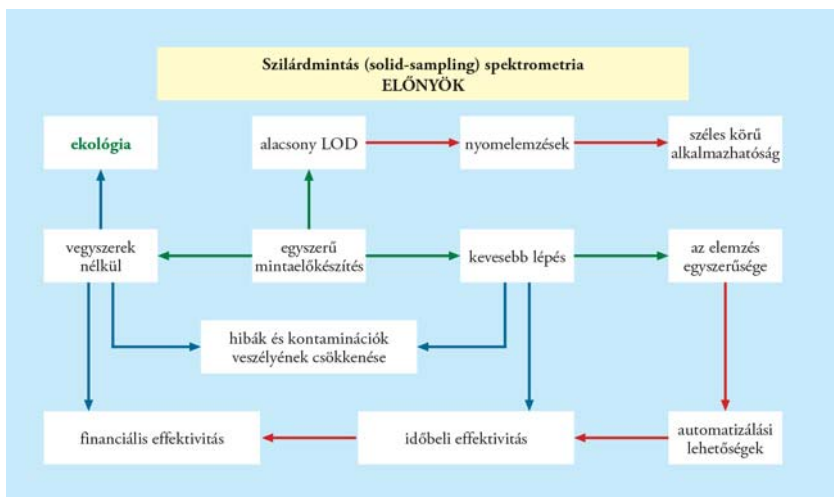
A szilárdmintás módszerek több előnnyel rendelkeznek az oldatos módszerekhez viszonyítva [46], ezeket a 33. ábra szemlélteti. Ezek a módszerek sokkal jobban felelnek meg a ma igen aktuális zöldkémia [47] elveinek, amelyek közül legalább az alábbiak említhetők meg: közvetlen (direkt), valamint automatizált





32. ábra. A vízszintes elrendezésű ICP-spektrométer és az alkalmazott ETV-egység

és sokelemes módszerek alkalmazása, lehetőleg kis mintamennyiségek, toxikus vegyszerek használatának elhagyása, az analitikai eljárásból származó hulladék mennyiségének a csökkentése.



33. ábra. A szilárdmintás módszerek előnyei

# SZÍNKÉPELEMZÉS A FÖLD- TUDOMÁNYOKBAN (I. TUDOMÁNYÁG)

## Történelmi áttekintés

Az emissziós színeképlelemzés Bunsen és Kirchhoff által való bevezetése óta fontos szerepet játszott a földtudományokban, így több elem felfedezése és elnevezése is ehhez a módszerhez fűződik [48].

2. táblázat. A színeképlelemzés alkalmazásával felfedezett elemek

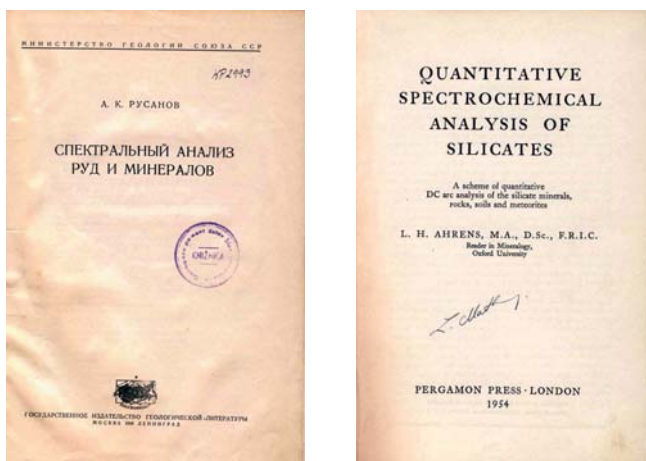
Az elem felfedezője	Felfedezés éve	A felfedezett elem	Az elem színeképlevonalának színe	Az elem elnevezése
Bunsen, Kirchhoff	1860	Rb	vérvörös: rubidus	rubídium
Bunsen, Kirchhoff	1860	Cs	éggék: caesisus	cézium
W. Crookes	1861	Tl	zöld thallos: zöld hajtás	tárium
F. Reich, T. Richter	1864	In	indigókék	indium

Már Kirchhoff rámutatott arra, hogy a színeképlelemzés lehetővé teszi a Nap és a csillagok összetételének a vizsgálatát is. Ezt bizonyítva Pierre Jules Janssen a Nap-erupciók színeképében új színeképlevonalakat fedezett fel, Norman Lockyer kimutatta, hogy ezek egyetlen elemnek, a héliumnak a vonalai. Ugyanezeket a színeképlevonalakat észlelte William Ramsay U-ércekben lévő gáz színeképeinek a vizsgálatánál. William John Struit (lord Raileigh) a levegő és a nitrogén színeképeinek összehasonlításával az oxigén és a nitrogén eltávolításával nyert gáz színeképével további új elemet, az argont fedezte fel. A továbbiakban William Ramsay és Morris William Travers a levegő cseppfolyósítása után felfedezték a Kr, a Ne és a Xe elemeket.

Carl Gustav Mosander Ce- és Y-ásványokból kiválasztotta a lantánt és egy további (szerinte) elemet, amelyet *didymium*nak nevezett el. Carl Auer bizonyította be csakúgy színeképlelemzéssel, hogy nem egy elemről, hanem ele-

mek keverékéről van szó, így azonosította a praeodýmiumot (zöld dim) és neodýmiumot (új dim). Marc Delafontaine színképelemzéssel bizonyította az Eu és a Tb létét. A ritkaföldfémek geokémiájában a színképelemzés így fontos szerepet játszott egyrészt az új elemek felismerésében, másrészt a már ismert elemek nyomkoncentrációinak bizonyításában [49].

Nem véletlen az sem, hogy a múlt század közepén ismert színképelemző szakkönyvekből kettő geokémiai mintákkal foglalkozott [50, 51], ezeknek címlapja a 34. ábrán látható.



34. ábra. A két, geológiai minták elemzésével foglalkozó színképelemző szakkönyv címlapja

A színképelemzésnek a szoros kapcsolatát a földtudományokkal az is igazolja, hogy a magyarországi évente megrendezett országos színképelemző (később spektrokémiai) vándorgyűléseken, ugyanúgy mint a (cseh)szlovák 3–4 évenként megrendezett színképelemző konferenciákon mindig elhangzottak geokémiai irányú előadások is, amint ezt a 35. ábrán lévő diagramok is bizonyítják.



35. ábra. A magyar, illetve (cseh/szlovák szinképelemző rendezvényeken elhangzott geokémiai irányú előadások aránya

Az ábra jobb oldalán látható csökkenő tendencia két okkal is magyarázható. Egyrészt 1993 óta külön rendezték meg a cseh, illetve szlovák konferenciákat, így az eredetileg Csehszlovákiában különböző munkahelyeken (Állami Geológiai Intézet, Prága; Ásványtani Intézet, Kutná Hora; Geológiai Kutatóintézet, Brünn és a szlovákiai munkacsoportok) működő szinképelemző csoportokat szlovákiai szinten elvben csak a két ismert, geológiai háttérrel rendelkező szinképelemző iskola képviselte: a pozsonyi Comenius Egyetem Geológiai Intézetében működő [52], évtizedeken át Eduard Plško professzor által vezetett, valamint a Kassai Szinképelemző Iskola néven ismert [53] Matherny Miklós professzor által alapított és évtizedeken át vezetett csoportok. A geokémiai irányzatú előadások csökkenésének a másik oka a bányászat visszaesése és ezzel a földtudományok iránti érdeklődés lanyhulása, valamint az a tény, hogy a múlt század 90-es éveitől az említett szinképelemző munkacsoportok nagymértékben a környezettudományokkal összefüggő szinképanalitikai feladatok felé irányították figyelmüket [9]. A múlt század 60-as és 90-es éve között azonban mindkét munkacsoportban több, még a klasszikus spektrográfias eljárással elvégzett geokémiai elemzést ismertettek [54–61].

Hasonlóan a hazai konferenciákhoz a színképelemzők nagy nemzetközi konferenciáján – a Colloquium Spectroscopicum Internationale-n (CSI) – is folyamatosan elhangzottak a földtudományokkal összefüggő előadások, néhányat – a teljesség igénye nélkül – a 3. táblázat tüntet fel (nincsenek feltüntetve azok a CSI-k, ahol a cím szerint nem hangzottak el ilyen típusú előadások).

3. táblázat. A CSI-ken elhangzott, geokémiai jellegű előadások

CSI	év	Szerző(k)	Cím/téma
Debrecen	1967	M. Földvári-Vogl, P. Zentai	<i>Grundprinzipien und Probleme der Anwendung von Spektralanalyse in der geochemischen Forschung</i>
		A. K. Rusanov	<i>Spectrographic Analysis with Blowing Powders into the Plasma of an Arc Discharge</i>
		Ya. D. Raikhsbaum, A. I. Kuznecova	<i>Evaluation and Application of Detection Limits in Spectrographic Analysis of Rocks.</i>
		P. Zentai, Zs. Bassa	<i>A spectral method for Complete Rock Analysis</i>
Madrid	1969	P. W. J. M. Boumans, F. J. M. J. Maessen	<i>Optimum conditions for trace analysis of geological materials using a fusion technique in combination with a gas-stabilized d.c. arc.</i>
		R. O. Scott, J. C. Burridge, L. Mitchell	<i>Geochemical analysis with a multi-channel direct reader employing direct current arc excitation</i>
		A. Pethő	<i>Determination of trace elements in rocks by spectrograph.</i>
		P. Zentai	<i>Some properties of the spectrochemical data and their utilization for geochemical purposes.</i>
		L. Georgieva, A. Petrakiev	<i>Microspectrochemical analysis of minerals with a neodymium laser.</i>
Heidelberg	1971	L. G. Petkova, A. P. Petkov	<i>New aspects of laser microspectral analysis of minerals</i>
		A. Nová-Špačková	<i>Einfluss des Grundelements bei der Spektralanalyse von Mineralmaterialien</i>
		M. Tripković, L. Amirshahi, M. Dmitrović	<i>Spectrochemical analysis of rare elements in silicates</i>

CSI	év	Szerző(k)	Cím/téma
Heidelberg	1971	P. E. Croft	<i>A spectrographic method for the determination of platinum, palladium and gold in geological materials</i>
Firenze	1973	A. Petrakiev, L. Georgieva	<i>Laser microspectral analysis of minerals and rocks in a magnetic field of permanent magnets</i>
Grenoble	1975	H. W. Radmacher	<i>Spectrochemical analysis for geochemical surveys</i>
Praha	1977	E. Martiny, E. Plško	<i>The description of distribution of microelements in geological materials in case when a part of spectrochemically obtained results lies below the detection limit</i>
		V. A. Polyansky, V. I. Turkin, N. M. Yakimova	<i>Precise spectral determination of Eu in minerals</i>
		W. Schrön	<i>Probleme der emissionsspektrographischen Routine-metoden zur Spurenelementbestimmung in Mineralien und Gesteinen</i>
		A. Nová-Špačková	<i>Problems of automation in spectrochemical multielement analysis of geochemical materials</i>
A történelmi áttörés – az ICP			
Cambridge	1979	D. W. Golightly, F. O. Simon	<i>Spectrometric measurement of ratios of geochemically coherent elements with the ICP</i>
		M. Boucetta, J. Fritsche	<i>Analyse Multielementaire simultanée d'échantillons géochimiques par spectrométrie d'émission à plasma</i>
		I. B. Brenner, A. E. Watson, T. W. Steele, E. A. Jones	<i>Application of a nitrogen-cooled ICP to the analysis of geological and related materials for their rare-earth contents</i>
		G. L. Everett	<i>The determination of Rare Earths by ICP spectrometry</i>
		A. Strasheim, N. M. Walters, A. R. O. Oakes	<i>The Effect of Dispersion on the Analysis of geological Samples by ICP Emission Spectrometry</i>

CSI	év	Szerző(k)	Cím/téma
Cambridge	1979	M. S. Elalfy, K. Laqua	<i>The application of the Grimm Glow Discharge Source to the Rapid Analysis of Ores, Slags and Materials</i>
Garmisch - Partenkirchen	1985	E. Plško	<i>Anwendung und Bedeutung der Spektrochemischen Analyse in der Geowissenschaften</i>
		J. P. Willis	<i>Applications of Instrumental Analytical Methods in Geochemistry</i>
Leipzig	1995	H. Longerich	<i>Geological applications of laser ablation microprobe ICP-MS</i>
		I. B. Brenner	<i>Geoanalysis using plasma spectrochemistry milestones and future prospects.</i>
		I. B. Brenner, A. Zander, A. Henderson	<i>Comparison of direct solids analysis of ceramic, geological and related refractory materials by slurry nebulization and spark ablation ICP-AES.</i>
		I. St. Markova	<i>Application of ICP-OES to the investigation of geological and environmental samples.</i>
		N. S. Safronova et al.	<i>Application of ICP with a water cooled burner for spectrochemical determination of rare earth elements in geological samples</i>
		M. A. Eid, J. A. C. Broekaert, M. M. Aly	<i>ICP-AES determination of uranium in granite samples – study of spectral interferences.</i>
		L. Blahut, J. Ambruš, E. Plško	<i>Simple ICP-OES method for routine determination of rare earth elements in rocks.</i>
Xiamen	2007	I. B. Brenner, C. F. You	<i>Geoanalysis using plasma spectrochemistry - milestones and future prospects.</i>

A múlt század 70-es éveiben alternatív színképelemző eljárásokról is beszámoltak, így például rézelektrodok és váltóáramú ívgerjesztés alkalmazásáról [62] a ritkaföldfémek meghatározásánál bauxitekben. Külön figyelmet szenteltek [63] a geológiai minták egyenáramú ívgerjesztéssel való színképelemzésénél alkalmazott eljárásokkal elérhető megbízhatóságnak is, és összehasonlító vizsgálatokat végeztek az információelmélet alkalmazásán alapuló értékelő módszer-

rel is [64]. Ebben az időszakban alkalmazták [65, 66] már az első egyenáramú ív – fotoelektromos jelfeldolgozás (spektrométer) kombinációkat is.

## Színképelemzés a földtudományokban – a jelen és a jövő

A földtudományokban továbbra is jelentős szerepet játszik az emissziós színképelemzés, a klasszikus ívgerjesztés mellett [67] az ún. plazmatronban való gerjesztést is alkalmazták [26] különböző környezeti (talajok, növényi hamuk), valamint ércminták nyomelemeinek a meghatározásánál, sőt ismertették a Grimm-féle glimmkisülés alkalmazását is [29]. Továbbra is fontos szerepet játszanak [68, 69] az ICP-gerjesztésen alapuló módszerek, ezeknél sikeresen alkalmazták a geológiai jellegű minták szuszpenziók (slurry) formájában való bevitelét is [70]. Az utóbbi években azonban a geológiai jellegű minták elemzésénél is egyre inkább az LIBS-módszer (laser-induced breakdown spectroscopy) játszik vezető szerepet, főleg mint gyors identifikációs eljárás [71, 72]. Ismertettek egy hordozható berendezést is [73], amelyet sikeresen alkalmaztak geológiai és környezeti minták elemzésénél Al, Ca, Fe, Ti, Ba és Na meghatározására. Az LIBS-módszer azonban igen érzékeny a mátrixhatásra, ezért összehasonlítták 22 kőzet és ásvány elemzése során a minták előkészítésénél a préseléses és üvegolvadékos eljárásokat [74], az utóbbi bizonyult megfelelőbbnek. Az LIBS-módszerek alkalmazási lehetőségeit a föld-, illetve környezettudományokban a [75] áttekintő dolgozat tárgyalja részletesen. Nem elhanyagolhatóak azonban az LA-ICP-OES- (lézerablációs mintaelporlasztás) módszerek sem, olyannyira, hogy a tudományág vezető tudományos folyóirata, a Journal of Analytical Atomic Spectrometry (JAAS, IF = 3,155) 2014-ben egy új mon tematikus füzetet tervez kiadni „Geochemistry in JAAS – new themed issue: Geological applications of laser ablation” címmel (36. ábra).





36. ábra. Journal of Analytical Atomic Spectrometry

## RÉGÉSZETI VIZSGÁLATOK – A 2. TUDOMÁNYÁG

A már említett kassa–budapesti együttműködés egyik témáját a különböző típusú és eredetű régészeti minták spektrográfias elemzése képezte. Itt először [76] középkori gyöngyletek (38. ábra) vizsgálatánál az eltérő színezést okozó elemek koncentrációját határoztuk meg, majd az összesen 40 mintát csoportosítottuk ezen adatok alapján. Az eredményeket, a kiugró esetek elhagyásával a 4. táblázat foglalja össze.

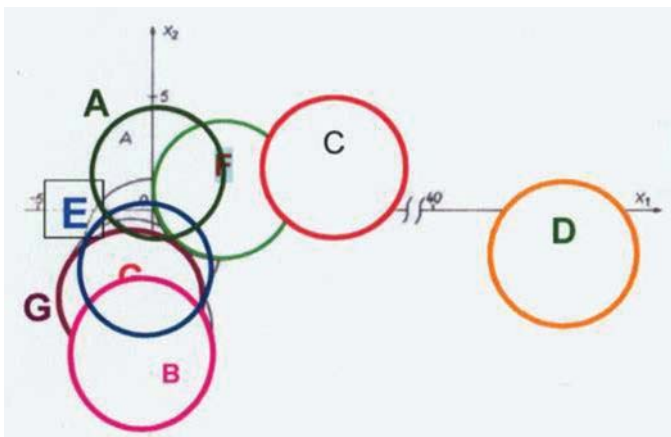
A közétett [76] eredmények alapján Klaus Danzer, a jénai Friedrich Schiller Egyetem ismert analitikai kemometriával foglalkozó professzora felajánlotta az együttműködését ezeknek az eredményeknek a kemometriai módszerekkel való kiértékelésénél, illetve osztályozásánál. Az eredményeket [77] a 38. ábra szemlélteti.



37. ábra. A középkori gyöngyletek különböző színezési mintái

4. táblázat. A színképelemzés eredményei alapján csoportosított minták jellegzetes fő elemkoncentrációi

Színcsoport	Jelölés	Minták száma	Domináns elemek
fehér	A	9	Sb (1,09% ), Fe (0,29%)
lila	B	8	Mn (4,40%), Fe (0,45%), Cu (0,40–2,05%)
bordó	C	5	Cu (4,53%), Pb (8,54%)
téglavörös	D	5	Pb (12,1%), Sn (0,79%), Fe (2,98%)
kék	E	5	Cu (0,88%), Fe (2,20%)
zöld	F	4	Cu (1,56%), Sn (0,71%)
barna	G	1	Fe (20%), Mn (1,32%)
fekete	G	1	Fe (6,5%), Ti (1,0%)



38. ábra. A variációs, illetve diszkriminációs elemzés eredményei [76]

5. táblázat. A variációs, illetve diszkriminációs elemzéssel elért [77] csoportosítás eredményei

Színcsoport	Jelölés	Minták száma
fehér	A	9
lila	B	8
bordó	C	5
téglavörös	D	5
kék	E	5
zöld	F	4
más	G	4
<i>Összesen</i>		<i>40</i>

Az együttműködés ezek után kiterjedt a középkori üvegszilánkok spektrográfiai elemzésénél [78] elért eredmények kemometriás értékelésére [79] is.

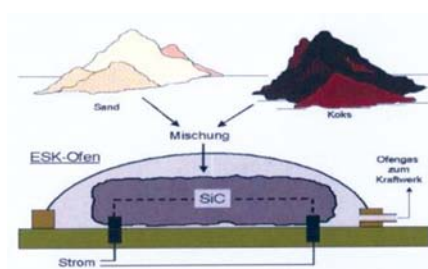
# AZ ANYAGTUDOMÁNYOK –

## A 3. TUDOMÁNYÁG

A múlt század utolsó negyedében egyre inkább felmerültek az igények a korszerű kerámiák (ezen belül a nem oxidikus kerámiák: SiC, B<sub>4</sub>C stb.) gyors és megbízható elemzésére, miután a nyomkoncentrációkban jelen lévő szennyeződések is lényegesen befolyásolhatják ezen anyagok tulajdonságait. Egyike a leginkább vizsgált korszerű anyagoknak a szilícium-karbid (SiC, 39. ábra) volt, amelyet az alábbi képlet szerint állítanak elő homokból és kokszból a megfelelő szerkezetű ívkemencékben.



a)

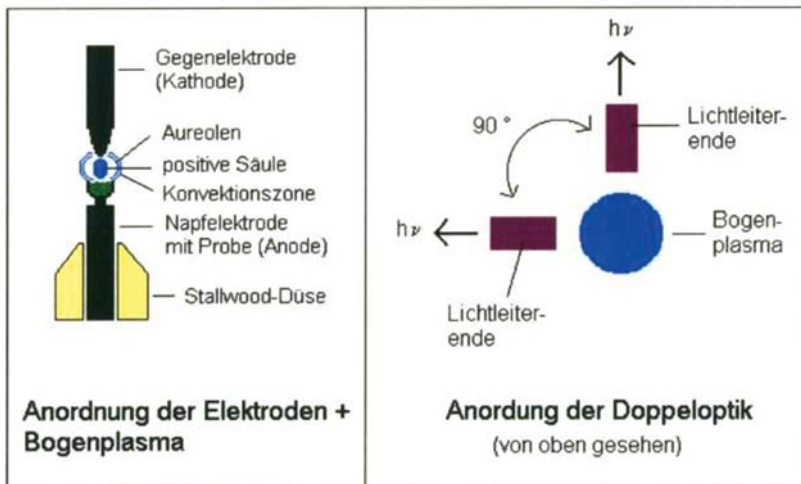


b)

39. ábra. A szilícium-karbid (a) gyártási elve (b)

A klasszikus kémiai elemzésnél hosszú órákig tartó és nem mindig tökéletes feltárás nehezítette az elemzést, ezért a figyelem a szilárdmintás színképelemzési módszerekre irányult. Itt úgy a hagyományos, de modernizált ívgerjesztéses (DC-ARC-OES), valamint a már részletesen tárgyalt ETV-ICP színképelemző eljárásokat [35, 37, 45, 80–83] alkalmazták. A modernizált ívgerjesztés azzal járt [82], hogy az egyenáramú ívben keletkező kisugárzott fényt két, egymással 90°-os szögben elhelyezett lencséhez (40. ábra) csatlakoztatott

fényszóoptikával vezetik a spektrométerbe. Ugyanakkor az egyenáramú ívet egy vezérlőprogram irányítja, ez az ív stabilitásának biztosításán felül az ív-intenzitás/idő programozását is lehetővé teszi – hasonlóan az elektrotermikus (ETV) berendezésekhez.

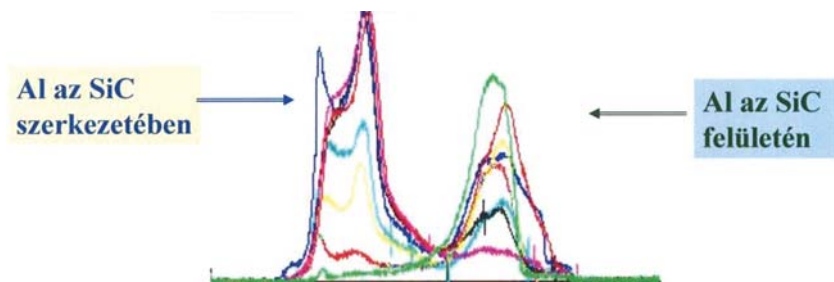


a) Az ívplazma a segédelektrodokkal

b) A leképzési rendszer felülnézetben

40. ábra. A modernizált ívgerjesztés elvi vázlata

Az ilyen módon modernizált ívgerjesztés alkalmazási lehetőségeit részletesen leírtuk [84], a SiC színképelemzésénél a hosszú távú validálást is elvégeztük [85]. Mindkét, fent leírt módszert a SiC elemzésénél laboratóriumok közti összehasonlítással is értékelték [86]. Az ETV-ICP módszer lehetővé tette az elektrotermikus egység (ETV) megfelelő programozásával az elemzett SiC-ben a felületi, valamint a szerkezetben beépített Al megkülönböztetését is [87], amint ez a 41. ábrán is látható.



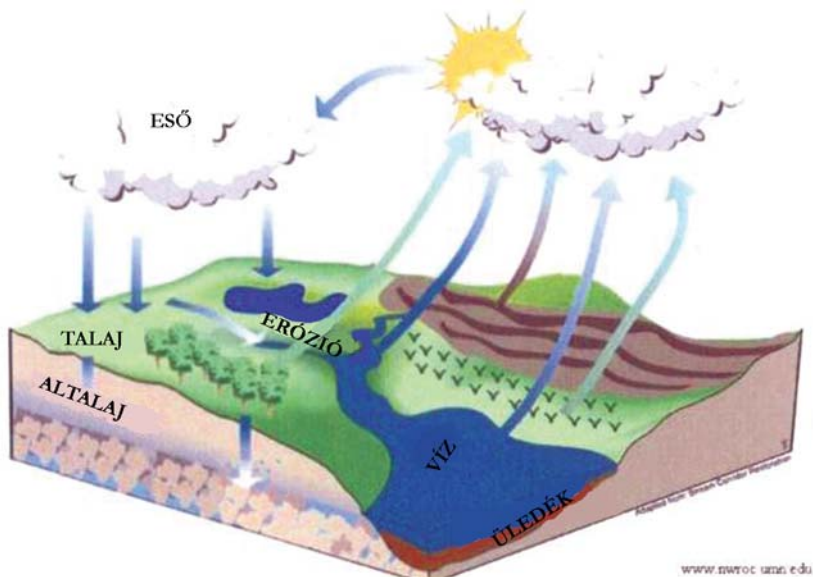
41. ábra. Az ETV-ICP módszerrel elemzett SiC-nél regisztrált Al-intenzitás-jelek

Szilícium-karbid színképelemzésénél összehasonlítottuk [88] az ívgerjesztéses és a Grimm-féle glimmkisüléses eljárásokat (az utóbbinál rézporral hígított préselt mintákkal). Az ívgerjesztéses (DC-ARC-OES) módszert részletesen vizsgálták, és optimalták egy további korszerű kerámia, a bór-karbid ( $B_4C$ ) színképelemzésénél is [89].

## A KÖRNYEZETVÉDELLEM – A 4. TUDOMÁNYÁG

A környezetkémia területén széles alkalmazási lehetőségei [9] vannak az emissziós színképelemzésnek is, mint tipikus elemanalitikai módszernek. Mint ezt a 42. ábra is szemlélteti, itt ülepedő és szállóporok, talajok, üledékek jöhetnek számításba, ezeknél ismét előnyösen alkalmazhatók a szilárdmintás eljárások is.

Több színképelemző módszert alkalmaztunk ülepedő porok kísérő és nyomelemeinek meghatározásánál [90], összehasonlító vizsgálatokat végeztünk üledékek színképelemzésénél [91] ívgerjesztéses spektrográfias, ívgerjesztéses spektrometriás és szilárdmintás atomabszorpciós eljárásokat alkalmazva. Figyelmet szenteltünk az ICP oldatos vs. szilárdmintás spektrográfias módszerek alkalmazhatóságának szennyezett tavi üledékek vizsgálatánál is [92]. Több, környezetvédelmi szempontból fontos elem színképelemzéssel való meghatáro-



4.2. ábra. A környezetkémia potenciális elemezendő mintái

zásánál összevetettük [93] a klasszikus spektrofóráfiás módszer és a már korábban ismertetett [40], az U alakú plazmát alkalmazó tandemeljárás lehetőségeit is. Részletesen foglalkoztunk Kassa város és környékének terhelésével az üledő porokból származó nehézfémekkel [94, 95] ugyancsak szilárdmintás színképelemző elemzések alapján. Környezeti minták frakcionálási tanulmányainál [96, 97] ugyancsak emissziós színképelemzési módszereket (egyaránt mind ICP-oldatos, mind szilárdmintás spektrofóráfiás) alkalmaztunk az egyes elemek koncentrációinak meghatározásánál a frakciókban.

# AZ ANALITIKAI KÉMIA KÉT ARCA: ELMÉLET VS. ALKALMAZÁSOK

Minden analitikai kémiai módszernek/eljárásnak két oldala (arca) van, hasonlóan Janus istenhez (43. ábra). Az egyik arca az analitikai kémiai tudomány (elmélet – analytical science), a másik arcának az analitikai kémiai elemzés/gyakorlat (chemical analysis) tekinthető.



43. ábra. Janus isten két arca

Ugyanez érvényes a színképelemzési analitikai módszerekre is, ahol az elmélet és a gyakorlat állandó jellegű befolyást gyakorolnak egymásra, amint ezt a 6. táblázat szemlélteti.

6. táblázat. A színképelemzés két oldala: elmélet vs. gyakorlat

Elmélet	Kölcsönhatás	Gyakorlat
Termokémiai folyamatok vizsgálata az ívben [98–106]	→	Párolgási diagramok szerkesztése, számítógépprogram
Színképvonalpárok megválasztásának feltételei / szórásdiagramok [16–19], számítógépprogram [107–108]	←	Homológ színképvonalpárok alkalmazása [13–15]



Elmélet	Kölcsönhatás	Gyakorlat
A mátrixhatás a színképelemzésben [110, 111]	→	A mátrixhatás kiküszöbölésének ellenőrzése, számítógépprogram [109, 112]
Sok-, ill. egystandardos kalibrálóeljárások [125, 126]	←	Szilárdmintás módszerek kalibrálása
Információelmélet alkalmazása az analitikai kémiában [127, 129]	→	Színképelemző módszerek összehasonlító értékelése [131–134]

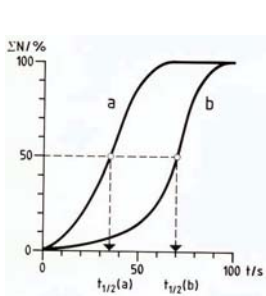
## Termokémiai folyamatok – párolgási görbék szerkesztése

A klasszikus ívgerjesztéses szilárdmintás színképelemzésnél már a múlt század felétől a színképelemzők kiemelt figyelmet szenteltek [98–101] a hordozóelektrodában lejátszódó termokémiai folyamatoknak, miután ezek nagymértékben befolyásolják a vizsgált elemek elpárolgását az ívplazmába és ezzel magának a gerjesztési folyamatnak a lefutását is. A párolgási folyamat vizsgálatára kidolgozták a vonatkoztató görbés eljárást [102], majd ezt módosították [103] a normalizált integrált intenzitásos (ΣN) párolgási görbés eljárásra, és ezt még módosították [104] a normalizált integrált intenzitásos párolgási vonatkoztató görbés eljárásra. A javasolt görbe (44. ábra) lehetővé teszi a normalizált integrált intenzitások 50%-os értékének megfelelő időt mint a „párolgás  $t_{1/2}$  félidejét” definiálni [103] és ennek az alapján kiszámítani a párolgás relatív mértékét (8. képlet).

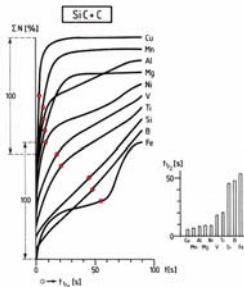
$$\phi = \frac{1}{t_{1/2}} \quad (8)$$

Ha az egyes vizsgált elemeknél meghatározott  $\phi_i$  értékeket a minta mátrixelemének elpárolgásánál meghatározott  $\phi_{MATRIX}$  értékhez viszonyítjuk, akkor az így kiszámított  $\alpha_i$  értékek (9. képlet) a relatív párolgási állandót [103] jellemzik, amely lehetővé teszi a különböző eljárásoknál vizsgált párolgási folyamatok összehasonlítását.

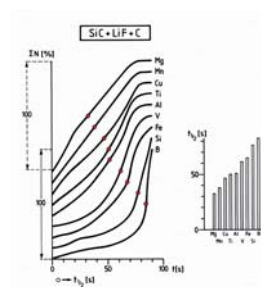
$$\alpha_i = \frac{\phi_i}{\phi_{MATRIX}} \quad (9)$$



1.



2.



3.

4.4. ábra. A normalizált integrált párolgási görbe elvi ábrázolása (1) a könnyen illékony elemek, b) nehezen illékony elemek görbéi; konkrét elemek görbéi Si + C keverékből (2); SiC + LiF + C keverékből (3) való elpárolgotatásuk során egyenáramú ívből [105]

A különböző adalékokkal kevert modellminták kísérő elemeinek párolgási folyamatait vizsgáltuk szabadon égő egyenáramú ívgerjesztésnél a fent leírt módszert alkalmazva [106].

7. táblázat. Az modellminta elemeinél meghatározott (Fe főalkotóhoz viszonyított)  $\alpha_i$  – relatív párolgási tényezők értékei különböző adalékok alkalmazásánál az egyenáramú ívből való elpárolgotatásuk folyamán [106]

Adalék/ elem	LiF	LiCl	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	NaCl	KCl	C
Al	1,00	1,07	0,95	1,15	1,14	1,05	1,11
Co	0,94	1,00	0,95	0,93	1,00	0,99	0,95
Cr	1,01	1,09	0,98	1,09	1,08	1,07	1,08
Cu	1,52	1,72	1,30	1,61	1,75	1,51	1,24
Mn	1,01	1,25	1,01	1,45	1,41	1,21	1,28
Ni	0,95	0,97	0,97	0,95	0,99	0,96	0,95
Pb	2,31	4,67	2,55	3,67	3,77	3,16	2,64
Sn	1,10	1,28	1,04	1,24	1,13	1,09	1,05
Ti	0,99	0,81	0,76	0,80	0,93	0,88	1,26

Bizonyítást nyert, hogy az  $\alpha_i$  – relatív párolgási tényező – alkalmas az eltérő lefutású párolgás jellemzésére (7. táblázat), ez főleg a könnyen illékony (Pb és részben Cu), közepesen illékony (Ni, Co), illetve a nehezen illékony (Ti) elemeknél elért adatokból is látható.

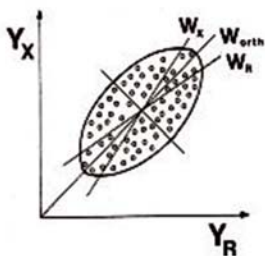
## Színképvonalpárok megválasztásának feltételei – a szórásdiagramok

A kvantitatív emissziós színképelemzés gyakorlatában Gerlach óta [13–15] alkalmazzák a vonatkoztató elemet, és így színképvonalpárokat vizsgálnak. A vonatkoztató elem megfelelő megválasztásának ellenőrzésére azonban csak a múlt század 60-as éveiben javasoltak [16–19] egy korrelációs-regressziós statisztikai eljárást. Ennek az alapja a nagyobb számú (nagyobbrészt 50) ismételt mérésnél szerzett analitikai (X) és a hozzájuk tartozó vonatkoztató (R) színképvonal-intenzitások szórásának összevetése. Az

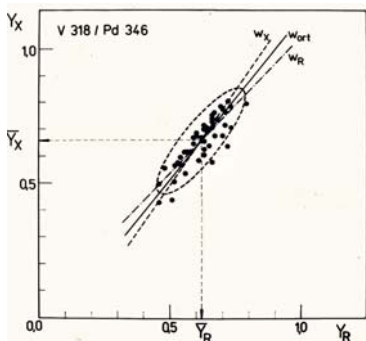
$$Y(\log I)_X = f [Y(\log I)_R] \quad (9)$$

függvény ábrázolásában (45. ábra) a kontúrellipszis (szórásdiagram) fő tengelyét a  $w_{\text{orth}}$  ortogonális regressziós koefficiens képezi, amely a két összehasonlított adathalmaz kölcsönös viszonyát ábrázolja. A  $w_X$ , illetve  $w_R$  regressziós koefficiensek a hibamentesnek tekintett  $Y_{X,i}$  és az  $Y_{R,i}$ , illetve a hibamentesnek tekintett  $Y_{R,i}$  és az  $Y_{X,i}$  értékek viszonyát jellemzi. Az ideális esetet a  $w_{\text{orth}} = 1$ , illetve a  $w_{\text{orth}} = w_X = w_R$  eset képezi, ez reális körülményeknél csak megközelíthető. Egy optimálisnak mondható esetet a 46a ábra, egy teljesen elfogadhatatlan esetet a 46b ábra szemléltet.

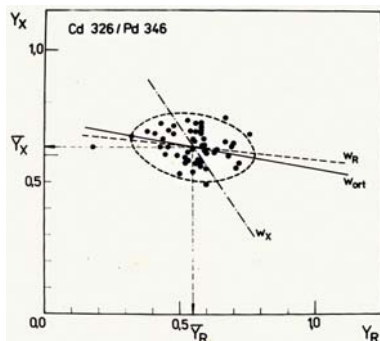
Plško [107], az eredeti Gerlach-féle [13–15] követelmények alapján két további értékelő paramétert javasolt a színképvonalpárok homológiájának értékeléséhez: a  $w_C$  paraméter a két összehasonlítandó (X/R) színképvonal gerjesztési energiáinak aránya ( $w_C = E_X/E_R$ ), míg a  $w_T$  paraméter a két elem analitikai



45. ábra. A szórásdiagram elvi ábrázolása



a)



b)

46. ábra. A „jó” a) és a „rossz” b) eredményt ábrázoló szórásdiagramok (reális eredmények alapján)

egyenese ( $\Delta Y = A + B \cdot \log c$ ) iránytangensének az aránya ( $w_T = B_X/B_R$ ). Így a vonalpár-homológia követelménye az alábbiak szerint bővült:

$$w_c > w_{orth} > w_T \quad (10a)$$

vagy

$$w_c < w_{orth} < w_T \quad (10b)$$

Az ilyen módon definiált követelmények alapján dolgozta ki Matherly [108] az „elégséges” és „ideális” homológia meghatározásának a folyamatábrá-

ját (47. ábra), ugyanakkor definiálva az „ideális homológia legkedvezőbb esetét”, amelynél a statisztikus tesztvizsgálat elfogadja úgy

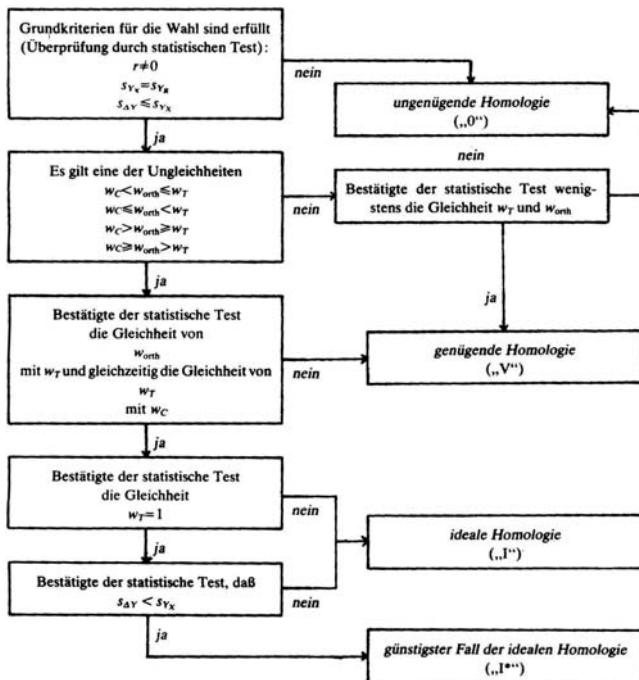
$$a \quad w_c = w_{orth} = w_T \quad (IIa),$$

$$\text{valamint a} \quad w_T = 1 \quad (IIb)$$

egyenlőségeket, de egyidejűleg a vonatkoztató elem alkalmazása előnyös kihatását a módszer pontosságára is, amelyet a

$$S_{AY} < S_{Y(X)} \quad (12)$$

követelmény elfogadása jelképez.



47. ábra. A színképvonalpárok homológiájának meghatározására kidolgozott folyamatábra [106]

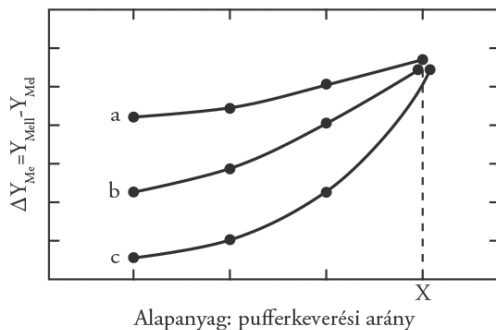
## A mátrixhatás a színképelemzésben és ennek ellenőrzése

A *mátrixeffekt* (alapanyaghatás) egy nemkívánatos jelenség a színképelemzésben, gyakori a geológiai minták, valamint környezeti minták szilárdmintás elemzésénél. Ha együttesen értékeljük mindazon színképvonalintenzitás-változásokat, amelyek nem a vizsgált elem az adott mintában való koncentrációváltozásainak a következményei, akkor olyan jelenségekkel állunk szemben, amelyeket az alapanyaghatás fogalma alatt összesíthetünk [110]. Kétféle módon nyilvánul meg a spektrokémiai alapanyaghatás [110]: egyrészt egy konkrét, kémiaileg és kristálykémiaileg definiált mintában észlelhető intenzitásváltozásokkal, másrészt pedig akkor, ha különböző mintákban a színképvonal-intenzitás változik a vizsgált elem koncentrációjának változása nélkül. Az alapanyaghatást a minták hígításával, illetve spektrokémiai adalékokkal (pufferekkel) való keverésével lehet eltávolítani, illetve egyesíteni különböző alapanyagú mintákban. Az ilyen eljárások hatékonyságát a Holdt [109] javaslata alapján kidolgozott eljárással [110] lehet ellenőrizni, a módszer az ún. vanádiumindexek, a vanádiumion és -atom színképvonalai arányának:

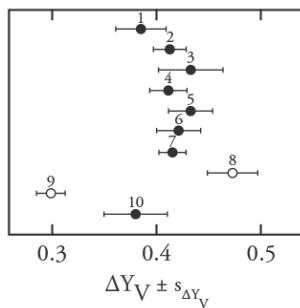
$$\Delta Y_V = \log I_V^{II} - \log I_V^I \quad (13)$$

meghatározásán alapszik. Amennyiben a különböző alapanyagú mintákban ezek hígítása után (48. ábra) azonos  $\Delta Y_V$  értékeket érünk el, az alapanyaghatás kiküszöböltnek tekinthető.

A módszerhez statisztikai tesztvizsgálatok alkalmazásán alapuló számítógépprogramot dolgoztunk ki [112], ilyen módon az ismételt mérések szórása is figyelembe vehető, és ennek az alapján dönthető el a  $\Delta Y_V$  értékek egyezése (49. ábra). A javasolt eljárás folyamatábráját az 50. ábra szemlélteti.



48. ábra. Az alapanyaghatás egyesítésének ellenőrzése különböző (a, b, c) mintákban  
( $x$  – a kívánt effektus elérése)

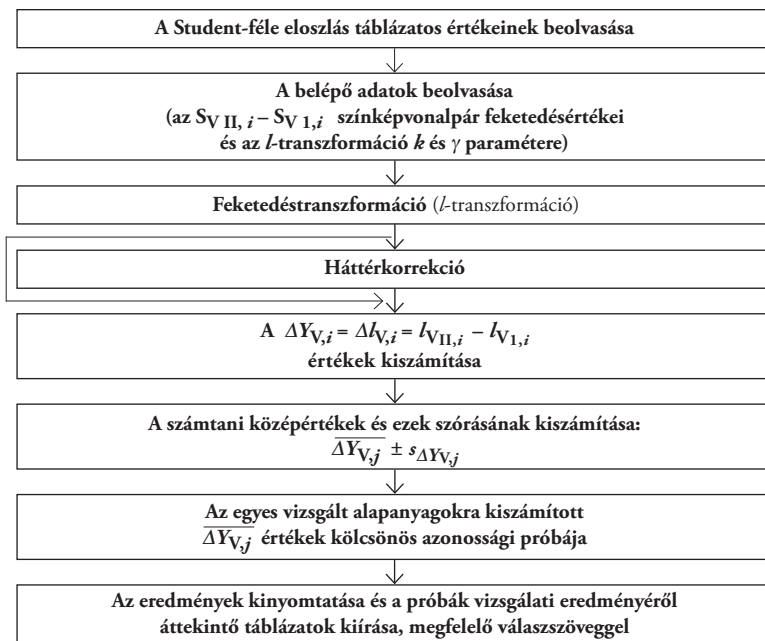


49. ábra. Tíz különböző alapanyagban elért  $\Delta Y_V$  értékek és ezek szórásai

(Az alapanyaghatás egyesítettnek tekinthető az 1–7 és a 10 alapanyagokban, ezt az alábbi folyamatábra szerinti statisztikai vizsgálat bizonyította; eltérő a 8 és a 9 alapanyagokban)

## Kalibrálás a színképlelemzésben: több-, illetve egystandardos kalibrálóeljárások

A kalibráció (az analitikai kémiai hitelesítés) alapvető lépése az összes kvantitatív (mennyiségi) analitikai kémiai eljárásnak, így a színképlelemzésnek is. A módszernek ezen lépése határozza meg az  $y$  analitikai jel (színképlelemzésnél



48. ábra. Az alapanyaghatás egyesítésének ellenőrzése különböző (a, b, c) mintákban  
(x - a kívánt effektus elérése)

a színképvonal-intenzitás) és a vizsgált elem c koncentrációjának összefüggését, az analitikai függvényt:

$$\hat{c} = f_A(y), \quad (14),$$

a kalibrálás során azonban csak ennek a függvénynek az inverz változatát:

$$\hat{y} = f_K(c) \quad (15)$$



lehet meghatározni ismert koncentrációjú standardok (kalibrálóminták) segítségével. Az egyszerűnek tűnő folyamat azonban több problematikus lépést rejt magában, ezért nem meglepő, hogy a téma bő irodalmi háttérrel rendelkezik; a *IUPAC* is külön figyelmet szentelt [113] ennek a témának általános analitikai kémiai szemszögből. A klasszikus fotográfias fénymérésen alapuló spektrográfias módszereknél a transzformált feketedésértékek logaritmikus jellege miatt a kalibrálófüggvény is logaritmikus, és a vonatkoztató elem alkalmazásával az alábbi formában ismert [114]:

$$\Delta Y = A + B \cdot \log c \quad (16)$$

A spektrográfias kalibrálófüggvények kérdésével a [114, 115] dolgozatok foglalkoztak részletesebben, a számítógépes eljárásokat Matherny és Ondáš ismertették [116, 117]. A spektrokémiai kalibráció kérdését általános szempontok és a kalibrációs hibák szemszögből a [118, 119] dolgozatok tárgyalják részletesen. A szerzők rámutattak arra, hogy a gyakorlatban nagy általánosságban alkalmazott lineáris regressziós eljárásnak bizonyos előfeltételei vannak, ezeket gyakran figyelmen kívül hagyják, és további vizsgálatok elhagyásával alkalmazzák a módszert. Ha az általános kalibrációs függvényt mint az  $y$  analitikai jel és az  $x$  kalibrálókonzentráció összefüggését ábrázoljuk:

$$y = A + B \times x \quad (17),$$

és minden  $x_i$  kalibráló koncentrációhoz  $y_{ij}$  analitikai jellel rendelkezünk (ahol  $i = 1 \rightarrow N$  a kalibrálóminták,  $j = 1 \rightarrow K$ , pedig az egyes mintáknál való ismétlések száma), akkor az első követelmény az adatok *normalitása*, amelyet a *David*-féle tesztvizsgálattal lehet ellenőrizni kiszámítván minden kalibráló mintánál az

$$\hat{D}_i = \frac{R_i}{s_{y,i}} \quad (18)$$

értékeket, ahol

$$R_i = y_{i,max} - y_{i,min} \quad (19),$$

illetve

$$s_{y,i} = \sqrt{\frac{1}{K-1} \sum_{j=1}^K (\bar{y}_i - y_{i,j})^2} \quad (20)$$

Amennyiben a  $\hat{D}_i$  értékek az adott számú ismételtesnek (K) és a megválasztott valószínűségi határnak ( $\alpha = 0,10$ ) megfelelő táblázati értékek közé esnek (pl.: K = 5 és  $\alpha = 0,10$  számára a táblázati határértékek {2,71; 2,22}; a táblázatok a [120] dolgozatban találhatók), a normalitás bizonyítást nyert. A második követelmény a homoszkedaszticitás (a szórások homogenitása/egyenlősége), miután a számításokhoz csak homogén, vagyis kiugró értékektől mentes adathalmazok alkalmazhatók [118–120]. Itt a Cochran-féle tesztvizsgálat alkalmazható, ahol a döntés az

$$\hat{G} = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{j=1}^k s_i^2} \quad (21)$$

értékek alapján végezhető el. Ha érvényes, hogy

$$\hat{G} < G_{krit} \quad (22)$$

(ahol  $G_{krit}$  a megfelelő táblázati érték, a megfelelő táblázat a [120] dolgozatban található), akkor a szórások homogenitása bizonyított. Ellenkező esetben az egyszerű lineáris regressziós eljárást a „súlyozott” lineáris regressziós eljárással kell helyettesíteni, itt a leggyakrabban a

$$w_i = \frac{1}{s_i^2} \quad (23)$$

súlyzófaktorok alkalmazását ajánlják [119]. A követelmények teljesítése esetén kiszámíthatók a kalibrálófüggvények jellemző paraméterei (A, B), valamint az elméleti függvény megfeleltetése, ezt a legjobban az ún. reziduális (maradék) szórás

$$s_{rec} = \sqrt{\frac{1}{N-2} \sum_{i=1}^N (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2} \quad (24)$$

(ahol  $\hat{y}_i$  az  $x_i$  kalibráló koncentrációknak megfelelő érték a kísérleti pontokon átfektetett egyenesen) jellemzi, ebből levezethető a módszer pontossága [121] is

$$RSD_{\text{módszer}} = \frac{s_{rec}}{B} \times \frac{1}{\bar{x}} \times 100 \% \quad (25)$$

További értékelő paraméterként gyakran alkalmazzák az  $r$  korrelációs együtthatót vagy ennek a százalékosan kifejezett négyzetét, az  $R = r^2 \cdot 100\%$  determinációs koefficienset. Egyes nézetek szerint [122] azonban a korrelációs együttható nem megfelelő a kalibrációs függvény linearitásának értékelésére, és így más linearitási tesztvizsgálatokat [123] ajánlanak.

Az oldatos színképelemző módszereknél a kalibrálás nem jelent különösebb problémát, oldatos kalibrálóminták a kívánt összetételben és koncentrációtartományban készíthetők. Más a helyzet a szilárdmintás módszereknél, itt több eljárás jöhet számításba, mindegyiküknek vannak előnyei, de hátrányai is (8. táblázat). A nem homogenitással járó kockázatok annál nagyobbak, minél kisebb mintamennyiségek bemérése történik meg, figyelembe véve a kalibrálómintákban az elemkoncentrációk szórását is, kiszámítható a minimális, még elfogadható mintamennyiség [124].

8. táblázat. Különböző kalibrálóeljárások előnyei és hátrányai

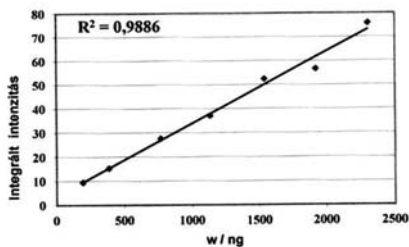
Módszer	Előnyök	Hátrányok
oldatos standardok	egyszerű, szabad koncentrációtartomány választása	eltérő jellegű párolgási folyamatok a standardoknál és az elemzett mintáknál
standard addíciós módszer	hasonlóak az előbbihez	eltérő jellegű termokémiai tulajdonságok a kalibráló- és az elemzett mintáknál
certifikált referensanyagok (CRM)	korrekt, amennyiben az alapanyagok azonosak	a megfelelő CRM-ek hiánya; amennyiben ezek rendelkezésre állnak, gyakran nem megfelelőek a koncentrációtartományok

Módszer	Előnyök	Hátrányok
modellkalibráló minták	széles határok között választható koncentrációtartomány	nemhomogenitás és szennyezés kockázata, gazdasági tényezők (színképtiszta vegyszerek ára)
egyetlen CRM és változó mintabemérés	lehetséges megoldás	a koncentrációtartomány felső határa a CRM-ben való koncentráció függvénye; az alsó határát a lehetséges bemérhető mintamennyiség korlátozza; a mintamennyiség változása befolyásolhatja a kísérleti körülményeket

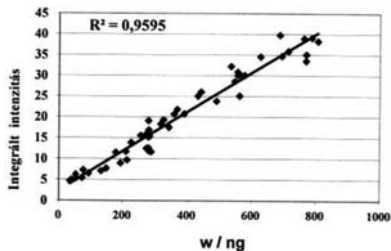
Anyagtudományi alkalmazásoknál részletesen foglalkoztunk [125] a certifikált kalibrálómintákat (CRM), illetve egyetlen kalibrálómintának több eltérő bemérését alkalmazó kalibrálómódszerek összehasonlításával bór-karbid ( $B_4C$ ) és bór-nitrid (BN) szennyezőinek színképelemzésénél. Úgy találtuk, hogy az egystandardos (egyetlen mintának több eltérő súlyú bemérésén alapuló) eljárás lehetséges alternatívája lehet a szokványos sokstandardos eljárásoknak. Ezeket a tanulmányokat megismételtük szilícium-karbid (SiC) néhány szennyezőjének a színképelemzésénél [126] is, az alkalmazott két eljárást komplex statisztikai értékelésnek vetettük alá, itt a kalibrálóegyenesek értékelésénél a korrelációs együttható helyett ajánlott [122] QC kvalitási koefficient:

$$QC = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \frac{(\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2}{\hat{y}_i}}{N-1}} \quad (26)$$

is alkalmazva. Ugyanakkor az eltérő kalibrációs módszerek alkalmazhatóságát üledékek nyomelemeinek szilárdmintás színképelemzésénél is vizsgáltuk [126], itt a súlyozott kalibrálóegyeneseket is figyelembe vettük. Megállapítottuk, hogy azokban az esetekben, amikor nem állnak rendelkezésre megfelelő mennyiségű standard kalibrálóminták (CRM), vagy a rendelkezésre álló mintáknek a koncentrációtartománya túl szűk, akkor eredményesen alkalmazható az ún. egystandardos módszer, amely összevethető értékelő paraméterekhez vezet. A két eltérő módon szerkesztett kalibrálóegyenest Cr meghatározására üledékekben az 51. ábra ismerteti.



a)



b)

51. ábra. A sokstandardos a) és az egystandardos b) eljárással szerkesztett kalibrálóegyenesek  
Cr szilárdmintás színképelemzésénél üledékekben

## Az információelmélet alkalmazása színképelemző módszerek értékelésére

A múlt század utolsó negyedében ismertették [127] az információelmélet analitikai kémiában való alkalmazását, ezt követte a még részletesebb leírás [128]. Nemsokára megjelentek az első alkalmazások [129, 130] a színképelemző módszerek értékelésénél. Az információelmélet alkalmazása többek között lehetővé teszi [129, 130]:

- több paralell eljárás értékelését információs jellemzők alapján;
- meghatározni az adott módszer, valamint a meghatározandó elemek információtartalmát két állandó paraméter (pontosság, koncentráció-tartomány) alapján;
- figyelembe venni szabadon megválasztható mennyiségű további paraméter befolyását az információeffektivitás elért és kívánt értékeinek összehasonlításával;
- meghatározni az adott módszer információs tartalékait – ezzel megadni a lehetséges optimális irányát.

A módszer az alábbi paramétereken [128–131] alapszik

- az  $I_{(p,p0)}$  *információtartalom*:

$$I_{(p,p0)} = \ln \frac{\Delta c}{s_c} \times \frac{\sqrt{N}}{2t(\alpha, F)} \quad (27)$$

ahol  $\Delta c = c_{max} - c_{min}$  koncentrációtartomány;  $s_c \dots$  a koncentrációmeghatározás szórása  $N \dots$  az  $s_c$  meghatározásához alkalmazott ismételt mérések száma;  $\alpha$ ... statisztikai valószínűségi szint;  $F = N - 1 \dots$  szabadsági fok;  $t \dots$  a Student-eloszlás értéke  $\alpha$  és  $F$ -nél.

- az  $E_{(p,p0)}$  *információefektivitás*:

$$E_{(p,p0)} = E \times I_{(p,p0)} \quad (28)$$

ahol  $E \dots$  az experimentálisan meghatározott speciális *effektivitási együttható*:

$$E = \prod_h^N e_h, \quad (29)$$

amely az  $e_h$  részleges effektivitási együtthatók szorzata, ezeket a különböző  $P$  értékelő paraméterek kívánt (optimális) és konkrét (adott) értékeinek aránya adja meg:

$$e_h = \frac{P_{kivánt}}{P_{konkrét}}, \quad (30)$$

például két megválasztott paraméter ( $s_c$  pontosság,  $c_{min}$  minimális, még meghatározható koncentráció) esetében:

$$E = \frac{s_{c(kivánt)}}{s_{c(reális)}} \times \frac{c_{min(kivánt)}}{c_{min(reális)}} \quad (31)$$

A módszer (több elem együttes meghatározása) értékelő paramétere aztán az *információs tartalom mértéke (MI)*:

$$MI = \sum_{i=1}^Q (I_{(p,p0)}), \quad (32)$$

ahol  $I = I \rightarrow Q$  a módszerrel egyszerre meghatározott elemek száma.

Hasonlóképpen az információk effektivitásuk összegezésével meghatározható az *információs effektivitás mértéke (ME)*:

$$ME = \sum_{i=1}^Q (E_{(p,p0)})_i \quad (33),$$

amely egy sokelemes analitikai kémiai módszer egyetlen komplex jellemzőjének tekinthető [131]. A különböző értékelő paraméterek (pontosság, megbízhatóság, kimutatási képesség, gazdasági paraméterek stb.) kívánt (elérendő) értékei segítségével kiszámítható az *információs effektivitás mértékének maximális elérhető értéke (ME<sub>teor.</sub>)*, és ennek az alapján megadhatók [131] a módszer tartalékai (a lehetséges optimalás mértéke):

$$\Delta ME = ME_{konkrét} - ME_{teor.} \quad (34)$$

A fent ismertetett módon értékeltünk több színképelemzési módszert [131, 132, 134], és színképelemző módszerekből kiindulva, széles nemzetközi együttműködésben összevetettük [135] az információelmélet alkalmazásán és a sokvariációs statisztikán alapuló értékelő módszereket is. Megállapítottuk, hogy az információelméletet alkalmazó módszer megfelelő értékelő eljárásnak bizonyult, főleg azokban az esetekben, amikor olyan sokelemes módszerről, illetve módszerek összehasonlításáról van szó, ahol nagyobb mennyiségű értékelő részparamétert kell figyelembe venni.

## A MÓDSZER JÖVŐBELI KILÁTÁSAI

Az atomemissziós színképelemzés egy tipikus sokelemes szerves kémiai elemanalitikai módszer, így kérdéses, hogy az analitikai kémia mai fő irányzatai (szerves szennyezők a környezetben, gyógyszerekben, élelmiszerekben stb.) mellett van-e ennek a módszernek jövőbeli perspektívája. Az Európai Bizottság 2010-ben kidolgoztattott egy jelentést arról, melyek azok az EU szempontjából

kritikus nyersanyagok, amelyeknek lelőhelyei az EU-n kívülre esnek (52. ábra [135]). Ez a kérdés annyira lényegesnek bizonyult, hogy az MTA Földtudományok Osztálya ebben a kérdésben egy osztályülést is szervezett (az ülés programjának részét az 53. ábra tükrözi).

### Production concentration of critical raw mineral materials



52. ábra. A kritikus nyersanyagok a [135] jelentés szerint

Ennek az elemzésnek, valamint a színeképelemzésnek a földtudományokban, környezettudományokban, valamint anyagtudományokban már az előbbiekben ismertetett lehetőségeinek alapján bizonyos, hogy ezzel az analitikai kémiai módszerrel a jövőben is számolni kell. Ezt megerősíti az a tény is, hogy az EU kutatási prioritások a Horizon 2020 stratégiai céljai [136] szerint nagymértékben a nyersanyagokra, ásványokra, természetes anyagokra és szekundér nyersanyagokra lesznek irányítva (9. táblázat), ebben a témakörben stratégiai partnerség kidolgozása is tervbe van véve (10. táblázat [137]).



A Magyar Tudományos Akadémia  
Földtudományok Osztálya

**Kritikus nyersanyagok Európában, hazai lehetőségek**

címmel tudományos ülést rendez, amelyre tisztelettel meghívjuk.

*Az ülés időpontja:*

2013. november 6. (szerda) 10.00 óra

*Az ülés helyszíne:*

MTA Székház, Felolvasóterem

1051 Budapest, Széchenyi István tér 9. I. emelet

**PROGRAM**

Megnyitó gondolatok

*Kovács Ferenc, az MTA rendes tagja*

Kritikus elemek – teendőink Európában a jövő biztonságos nyersanyag-ellátásáért

*Földessy János, a földtudomány kandidátusa (Miskolci Egyetem)*

*Báhm József, a műszaki tudomány kandidátusa (Miskolci Egyetem)*

A CRITICEL projekt - Stratégiai nyersanyagok hazai alap kutatása egy biztos és biztonságos jövőért

*Gombkőő Imre PhD (Miskolci Egyetem)*

Hazai stratégiai ásványi nyersanyagaink – előzetes értékelés

*Zajzon Norbert PhD (Miskolci Egyetem)*

*Less György, az MTA doktora (Miskolci Egyetem)*

Platinafémek magyarországi ásványi nyersanyagainkban

*Hartai Éva PhD (Miskolci Egyetem)*

*Kiss Gabriella PhD (ELTE)*

53. ábra. A kritikus nyersanyagok témájú osztályülés programrészlete

9. táblázat. A HORIZON 2020 célkitűzéseinek részlete [136]

EU-program 2014–2020
<i>‘Climate action, environment, resource efficiency and raw materials’</i>
Objectives
the protection and sustainable management of <i>natural resources</i> and <i>ecosystems</i> ,
a sustainable supply and use of <i>raw materials</i>

EUROPEAN COMMISSION ENTERPRISE AND INDUSTRY DIRECTORATE-GENERAL Resources Based, Manufacturing and Consumer Goods Industries <i>Raw materials</i> , Metals, <i>Minerals</i> and Forest-based industries
EUROPEAN INNOVATION PARTNERSHIP ON <i>RAW MATERIALS</i>
DEFINING PRIORITY AREAS AND SPECIFIC ACTIONS I. TECHNOLOGY PILLAR
I.A Priority Area: <i>Raw materials</i> research and innovation coordination
I.B Priority Area: Technologies for primary and <i>secondary raw materials</i> production
I.C Priority Area: Substitution of <i>raw materials</i>

## ÖSSZEFOGLALÁS

Anélkül, hogy az atomemissziós színeképelemzés alkalmazási lehetőségeit a földtudományokban, valamint a környezettudományokban bemutató áttekintés a teljességre törekedne, egy korábbi áttekintő dolgozat [8] szerzőivel egyetértésben leszögezhető, hogy az adott területeken a tárgyalt módszernek állandó és elvitathatlanul pozitív helyzete van. Továbbra is számítani lehet a különböző ICP-vel kombinált műszerezettség [68], valamint további új javaslatokkal a szilárd minták betáplálására [138], csakúgy mint az újonnan kifejlesztett LIBS-módszerekre [71–75]. Ezen módszerek mellett, főleg az anyagtudományok terén továbbra is sikeresen alkalmazhatók lesznek a klasszikus spektrometriás eljárások, természetesen ezek modernizált változatában [88, 89].

## KÖSZÖNETNYILVÁNYÍTÁS

Elsősorban is köszönetemet szeretném kifejezni Beck Mihály, Kocsis Károly, Kovács Ferenc, Lakatos István és Roósz András akadémikusoknak, valamint Dusza Jánosnak, az MTA külső tagjának azért, hogy az MTA külső tagságára javasoltak, továbbá a Vörös Attila akadémikus által vezetett Földtudományok

Osztályának ezen javaslat támogatásáért és végül az Akadémia Közgyűlésének a javaslat elfogadásáért.

Tudományos pályafutásom kezdete óta tanítómesterem, a kassai színképelemző iskola megalapítója és évtizedeken át vezetője, Matherny Miklós egyetemi tanár irányította, majd a későbbiekben figyelemmel kísérte munkásságomat, értékes megjegyzései, tanácsai mindig hasznomra voltak. Ezért külön köszönettel tartozom. Különböző dolgozataink, disszertációink szigorú, konzekvens és korrekt bírálója volt Eduard Plško, a pozsonyi Comenius Egyetem professzora, neki köszönettel tartozom gyakori hasznos észrevételeiért és tanácsaiért.

A múlt század 70-éveiben vette kezdetét a sikeres budapest–kassai együttműködés, itt köszönettel kell megemlékeznem Török Tibor Kossuth-díjas egyetemi tanárról, aki lehetővé tette kapcsolódásomat az ELTE Szervetlen Analitikai Kémiai Tanszékén működő hírneves színképelemző munkacsoportjának kutatásaiba. Itt a magyarországi tanítómesteremként tisztelt Zimmer Károly egyetemi tanárra emlékszem vissza hálával és köszönettel azért is, hogy a szakmai együttműködés keretén felül megtisztelt barátságával, és intenzíven belevont a magyar–olasz és a magyar–német tudományos együttműködésekbe is. Ebben a közös munkásságban napjainkig megbízható partnerként és barátként Heltai György, a gödöllői SZIE egyetemi tanára kísért végig, ezért neki is köszönettel tartozom.

Még a „vasfüggöny” idejében erős támogatója volt a nyugat–keleti tudományos együttműködésnek Hubertus Nickel, az aacheni RWTH és a jülichi Forschungszentrum professzora. A múlt század 80-as éveiben kezdődött partnersége a kassai színképelemző iskolával a 90-es években vált intenzívvé, egy hosszabb és több rövidebb tanulmányút keretében kapcsolódhattam bele az anyagtudományokkal kapcsolatos színképelemző alkalmazásokba. Ennek keretén belül alakult ki szoros, több évtizedes közös témavállalás – a szilárd-

mintás színképelemzés, a kempteni Elektroschmelzwerk munkatársával, Jürgen Hasslerrel. Ebbe az együttműködésbe kapcsolódtak bele Kántor Tibor és Záray Gyula egyetemi tanárok is, mindnyájuknak köszönetemet fejezem ki az érdekes kutatásokkal kapcsolatos közös munkáért.

Családomnak köszönetet mondok annak a családi háttérnek a megteremtéséért, amely nélkül a leírt ténykedéseket nem tudtam volna megvalósítani.

## IRODALOM

- [1] G. Kirchhoff, R. Bunsen: *Chemische Analyse durch Spektralbeobachtungen*. Fabrik und Handlung C. A. Lenoir, Wien (1860).
- [2] E. Plško: Niekoľko známych, ale aj menej známych poznatkov z histórie vývoja atómovej spektroskopie na Slovensku (Néhány ismert, de kevésbé ismert tény a szlovákiai atomspektroszkópia fejlődésének történelméből). *Zpravodaj SSS* **16** (2), 2009.
- [3] M. Konkoly-Thege: *Anleitung zur Spektralanalyse*. Halle (1897).
- [4] N. von Konkoly: *Handbuch für Spectroskopiker im Kabinet und am Fernrohr: Praktische Winke für Anfänger auf dem Gebiete der Spektralanalyse*. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a.S. (1890).
- [5] D. Vukanović, M. Simić, V. Vukanović, H. Nickel, M. Mazurkiewicz: Powdered sample analysis in a double plasma arc source in a graphite tube. *Spectrochim. Acta* **32 B**, 305–312 (1977).
- [6] M. Marinković, V. G. Antonijević: Evaluation of the detection capability of a U-shaped D.C. arc for spectrometric analysis of solutions. *Spectrochim. Acta* **35 B**, 129–138 (1980).
- [7] S. E. Valente, W. G. Schrenck.: The Design and Some Emission Characteristics of an Economical dc Arc Plasmajet Excitation Source for Solution Analysis. *Appl. Spectrosc.* **24**, 197 (1970).
- [8] I. B. Brenner, A. Zander: Geoanalysis using plasma spectrochemistry – milestones and future prospects. *Fresenius J. Anal. Chem.* **355**, 559–570 (1996).
- [9] K. Flórián, M. Matherny, N. Pliešovská: Spectrochemical Methods in Environmental Analysis: Methodology and Chemometrical Investigations. *Microchem. J.* **51**, 26–38 (1995).
- [10] Török T.: Bunsentől és Kirchhofftól Gerlachig. *Kémiai Közlemények* **54**, 559–565 (1980).
- [11] M. Matherny: Postavenie emisnej a absorpčnej atómovej spektrochémie na Slovensku. (Az emissziós és atomabszorpciós színképelemzés helyzete Szlovákiában). *Chem. Listy* **85**, 673–679 (1991).
- [12] J. Nagy-Balogh: Vorrichtung zur halbquantitativen Auswertung von Emissionsspektren. *Spectrochim. Acta* **26 B**, 609–611 (1971).

- [13] W. Gerlach: Zur Frage der richtigen Ausführung und Deutung der „quantitativen Spektralanalyse. *Z. anorg. allg. Chem.* **142**, 383–398 (1925).
- [14] W. Gerlach, E. Schweitzer: *Foundations and Methods of Chemical Analysis by Emission Spectrometry*. Leopold Voss, Adam Hilger, London (1929).
- [15] W. Gerlach, E. Schweitzer: *Die chemische Emissions-spektralanalyse vol. 1*. Leopold Voss, Leipzig (1930).
- [16] G. Holdt: *Zur Korrelation der Intensitäten von Emissionslinien-I. Die vollständige Prüfung des statistischen Verhaltens von Intensitätsverhältnissen*. Colloquium Spectroscopicum Internationale VI (Amsterdam 1956). Pergamon Press Ltd., London.
- [17] A. Strasheim, R. J. Keddy: A Mathematical method of Comparing Spectrochemical results. *Appl. Spectrosc.* **12**, 29–32 (1958).
- [18] G. Holdt, A. Strasheim: The Use of Scatter Diagrams in Emission Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **14**, 64–72 (1960).
- [19] G. Holdt: *Der Gebrauch des Streudiagramms in der Spektralanalyse*. Emissionsspektroskopie, Akademie-Verlag, Berlin (1964).
- [20] B. A. Lomakin: Quantitative Spektralbestimmung von Wismut in Kupfer. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **187**, 75–96 (1930).
- [21] G. Scheibe, O. Schnettler: Eine Methode zur quantitativen Emissions-spektralanalyse in beliebigen Prozentsätzen ohne Eichkurve. *Naturwissenschaften* **18**, 753–754 (1930).
- [22] T. Török, K. Zimmer: *Quantitative Evaluation of Spectrograms by Means of I-Transformation*. Akadémiai Kiadó, Budapest (1972).
- [23] K. Flórián, Gy. Heltai: Számítógép-program az  $\ell$ -transzformáció k állandójának meghatározására iterációs módszerrel. *Kémiai Közlemények* **52**, 192–193 (1979).
- [24] Kozma L.: Új típusú színeképvonal-fotométer. *Kémiai Közlemények* **52**, 193–194 (1979).
- [25] K. Zimmer, Gy. Heltai, K. Flórián, G. Veress: *Színképfelvételek kiértékelése*. Akadémiai Kiadó, Budapest (1989).
- [26] A. S. Cherevko, A. I. Syso: Atomic Emission Spectrographic Determination of Trace Elements in Environmental Objects Using a Two-Jet Argon Arc Plasmatron. *J. Anal. Chem.* **64**, 806–814 (2009).
- [27] W. Schrön: *Probleme der emissionspektrographischen Routinemethoden zur Spurenelementbestimmung in Mineralien und Gesteinen*. Proceedings of XX. CSI, Praha (1977), Abstract No. 57.
- [28] J. Medved', E. Plško, J. Cubínek: Studium der Zuverlässigkeit der spektrochemischen Methode zur Bestimmung von Mikroelementen in Silikatgesteinen. *Acta Geol. Geograph. Univ. Com., Geologica No.* **27**, 183–194 (1974).
- [29] I. B. Brenner, K. Laqua, M. Dvorachek: Application of the Grimm Glow Discharge Lamp (GDL) for the Analysis of Geological and Related Materials. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2**, 623–627 (1987).
- [30] S. Greenfield, I. L. Jones, C. T. Berry: High-pressure Plasmas as Spectroscopic Emission Sources. *Analyst* **89**, 713–720 (1964).

- [31] R. H. Wendt, V. A. Fassel: Induction-Coupled Plasma Spectrometric Excitation Source. *Anal. Chem.* **37**, 920–922 (1965).
- [32] R. Sing: Direct sample insertion for inductively coupled plasma spectrometry. *Spectrochim. Acta* **54 B**, 411–441 (1999).
- [33] E. D. Salin, G. Horlick: Direct Sample Insertion Device for Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry. *Anal. Chem.* **51**, 2284–2286 (1979).
- [34] D. Sommer, K. Ohls: Direkte Probeneinführung in ein stabil brennendes, induktiv gekoppeltes Plasma. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **304**, 97–103 (1980).
- [35] H. Nickel, M. Reisch, M. Mazurkiewicz: Investigation of alumina-based ceramic materials using ICP-OES with external electrothermal vaporization. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **335**, 631–636 (1989).
- [36] Gy. Záray, F. Leis, T. Kántor, J. Hassler, G. Tölg: Analysis of silicon carbide powder by ETV-ICP-AES. *Fres. J. Anal. Chem.* **346**, 1042–1046 (1993).
- [37] A. Golloch, M. Haveresch-Kock, F. Platnikow-Vossgräber: Optimization of a novel ETV system for solid sample introduction into an ICP and its application to the determination of trace impurities in SiC. *Spectrochim. Acta* **50 B**, 501–516 (1995).
- [38] K. Ohls, B. Hütsch: *ICP Information Newslett* **12**, 170 (1986).
- [39] D. A. Rusak, R. L. Litteral, B. W. Smith, J. D. Winefordner: DC arc vaporization as a sample introduction technique for analysis of solids by ICP-OES. *Talanta* **44**, 1987–1993 (1987).
- [40] S. Ružičková: Optimization, Calibration and Statistical Evaluation of the new Spectrometric Tandem Method. *Analytical Chemistry – An Indian Journal* **6**, 17–26 (2007).
- [41] I. B. Brenner, A. Zander, S. Kim, C. Holloway: Multielement analysis of geological and related non-conducting materials using spark ablation and a sequential spectrometer. *Spectrochim. Acta* **50 B**, 565–582 (1995).
- [42] S. Lin, Ch. Peng: Studies on the Application of Laser Sampling – Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry to the Determination of rare Earth and refractory Elements. *Journal of Analyt. Atom. Spectrom.* **5**, 509–514 (1990).
- [43] L. Moens, P. Verrept, S. Boonen, F. Vanhaecke, R. Dams: Solid sampling Electrothermal vaporization for sample introduction in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta* **50 B**, 463–475 (1995).
- [44] Gy. Záray, T. Kántor: Direct Determination of arsenic, cadmium, lead and zinc in soils and sediments by electro-thermal vaporization and inductively coupled plasma excitation spectrometry. *Spectrochim. Acta* **50 B**, 489–500 (1995).
- [45] J. Hassler, A. Detcheva, O. Förster, P. R. Perzl, K. Flórián: Working with a modern ETV-device and ICP-CID-spectrometer. *Annali di Chimica* **89**, 827–836 (1999).
- [46] S. Garrigues, M. de la Guardia: Non-invasive analysis of solid samples. *Trends in Analytical Chemistry* **43**, 161–173 (2013).

- [47] A. Gałuszka, Z. Migaszewski, J. Namieśnik: The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices. *Trends in Analytical Chemistry* **50**, 78–84 (2013).
- [48] E. Plško: Anwendung und Bedeutung der spektrochemischen Analyse in den Geowissenschaften. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **324**, 707–713 (1986).
- [49] L. Balázs: *A kémia története*. Gondolat, Budapest (1974).
- [50] A. K. Rusanov: Спектральный анализ руд и минералов. Gos. Izdav. Geol. Literatury, Moskva-Leningrad. 260 s. (1948).
- [51] L. H. Ahrens: *Quantitative Spectrochemical Analysis of Silicates*. Pergamon Press, London, 122 s. (1954).
- [52] J. Kubová: Rozvoj atómovej spektroskopie v ČSSR (1970–1993). (Az atom-spektroszkópia fejlődése ČSSR-ben [1970–1993]). In: *14. Csehszlovák Spektroszkópai Konferencia Kiadványa*, Litomyšl 2010. Univerzita Pardubice. Z-3 (2010).
- [53] K. Flórián: 50 Years of Atomic Spectroscopy on TU in Košice, Celebrating its 60th Anniversary: Past – Presence and Future Perspectives. *Transactions of Košice Universities*, **4/2012**, 1–11 (2012).
- [54] O. Beleşová, Š. Dávidová, M. Matherny: Die Anwendung der quantitativen Spektralanalyse in der Geochemie – I. Die Bestimmung der Schwerflüchtigen Gruppe der Elemente in der Silikatgesteinen. *Acta Geol.-Geograph. Univ. Com. Geologica* **6**, 299–305 (1959).
- [55] M. Matherny: Emissionsspektrochemische Untersuchungen von Sintermagnesiten. *Z. Anal.Chem.* **209**, 293–298 (1965).
- [56] M. Matherny, N. Pliešovská: Spektrochemické stanovenie hlavných a vedľajších zložiek vápencov. (Mészkövek fő és kísérő elemeinek spektrokémiai meghatározása). *Chem. Zvesti* **21**, 417–426 (1967).
- [57] O. Filo, A. Lavrin, M. Matherny: Bemerkungen zum Matrixeffekte und der Pufferwirkung bei emissionsspektrochemischen Analysen von Silikatgesteinen. *Acta Geol.- Geograph.Univ. Com., Geologica* **15**, 219–234 (1968).
- [58] J. Medveď, E. Plško, J. Cubínek: Studium der Zuverlässigkeit der spektrochemischen Methode zur Bestimmung von Mikroelementen in Silikatgesteinen. *Acta Geol.Geograph. Univ.Com., Geologica* **27**, 183–194 (1974).
- [59] O. Filo, M. Matherny: Eliminierung der spektrochemischen Matrixeffekte, Verfolgung der Linienhomologie und Festlegung der Nachweisgrenzen der Spurenelemente in Silikatgesteinen. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **98**, 13–28 (1978).
- [60] J. Medveď: Súčasný stav metód chemickej analýzy silikátových hornín. (Szilikát kőzetek kémiai elemzésének mai helyzete). *Mineralia Slovaca* **22**, 367–374 (1990).
- [61] J. Medveď, E. Plško, E. Martiny, V. Šucha: Spektrochemické stanovenie vedľajších a stopových prvkov v ílových mineráloch. (Agyag jellegű anyagok kísérő és nyomelemeinek spektrokémiai meghatározása). *Mineralia Slovaca* **23**, 355–360 (1991).
- [62] K. Zimmer, K. Ikrényi: Spektrochemische Bestimmung einiger seltenen Erden in Bauxiten mit Kupferelektroden. *Spectrochim. Acta* **25 B**, 425–435 (1970).

- [63] F. J. M. J. Maessen, J. W. Elgersma, P. W. J. M. Boumans: A systematic and rigorous statistical approach for establishing the accuracy of analytical results and its application to a comparison of alternative d.c. arc procedures for trace analysis of geological materials. *Spectrochim. Acta* **31 B**, 179–199 (1976).
- [64] K. Flórián, M. Matherny, L. Blahut: Spectrochemical determination of Minor and Trace Elements in Polymetallic Ores – Development of Method and Determination of Information Characteristics. *Chem. Papers* **49**, 122–127 (1995).
- [65] G. Thompson, D. G. Bankston: A technique for trace element analysis of powdered materials using d.c. arc and photoelectric spectrometry. *Spectrochim. Acta* **24 B**, 335–350 (1969).
- [66] M. H. Timperley: Direct-reading d.c. arc spectrometry for rapid geochemical surveys. *Spectrochim. Acta* **29 B**, 95–110 (1974).
- [67] Al. Kuznetsova, N. L. Chumakova: Determination of „difficult” elements Ag, B, Ge, Mo, Sn, Ti and W in geochemical reference samples and silicate rocks of the GeoPT proficiency testing series by DC arc atomic emission spectrometry. *Geostand. Newsletters* **26**, 307–312 (2002).
- [68] F. Ardini, F. Soggia, F. Rugi, R. Udisti, M. Grotti: Comparison of inductively coupled plasma spectrometry techniques for the direct determination of rare earth elements in digests from geological samples. *Anal. Chim. Acta* **678**, 18–25 (2010).
- [69] M. Biroi, D. Kavšek, J. Karasiński, P. Szwarczewski, E. Bulska, D. Brodnjak Vončina: Geochemical investigation of alluvial sediments: validation of ICP-OES determination of heavy metals. A case study from the Utrata River Valley (central Poland). *Cent. Eur. J. Chem.* **12**, 687–699 (2014).
- [70] L. Halicz, I. B. Brenner, O. Yoffe: Direct Solids Analysis of Geological Samples Using Slurry Nebulization Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **8**, 475–480 (1993).
- [71] R. S. Harmon, J. Remus, N. J. McMillan, C. McManus, L. Collins, J. L. Gottfried Jr., F. DeLucia, A. W. Miziolek: LIBS analysis of geomaterials: Geochemical fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals. *Appl. Geochemistry* **24**, 1125–1141 (2009).
- [72] J. M. Tucker, M. D. Dyar, M. W. Schaefer, S. M. Clegg, R. C. Wiens: Optimization of laser-induced breakdown spectroscopy for rapid geochemical analysis. *Chemical Geology* **277**, 137–148 (2010).
- [73] J. Rakovský, O. Musset, J. F. Buoncristiani, V. Bichet, F. Monna, P. Neige, P. Veis: Testing a portable laser induced breakdown spectroscopy system on geological samples. *Spectrochim. Acta* **74 B**, 57–65 (2012).
- [74] P. Pease: Fused glass sample preparation for quantitative laser-induced breakdown spectroscopy of geological materials. *Spectrochim. Acta* **83–84 B**, 37–49 (2013).
- [75] R. S. Harmon, R. E. Russo, R. R. Hark: Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: A comprehensive review. *Spectrochim. Acta* **87 B**, 11–26 (2013).



- [76] K. Flórián, K. Zimmer: Spektrographische Analyse von Glasperlenfunden. *Spectrochim. Acta* **37 B**, 29–36 (1982).
- [77] K. Danzer, R. Singer, F. Mäurer, K. Flórián, K. Zimmer: Mehrdimensionale Varianz- und Diskriminanzanalyse spektrographischer daten von Glasperlenfunden. *Fres. Z. Anal. Chem.* **318**, 517–521 (1984).
- [78] Abo-Bakr M. El-Nady, K. Zimmer, Á. Karmacs, K. Flórián: Spectrochemical Investigation of Medieval Glasses. Abstracts of XXIII. Coll.Spectroscop.Internat. and X. ICAS, Amsterdam 1983. *Spectrochim. Acta* **38 B**, Suppl., 087 (1983).
- [79] K. Danzer, K. Flórián, R. Singer, F. Mäurer, Abo-Bakr M. El-Nady, K. Zimmer: Investigation of the origin of archeological glass artefacts by means of pattern recognition. *Anal. Chim. Acta* **201**, 289–294 (1987).
- [80] K. Flórián, J. Hassler, Z. Zadgorska, H. Nickel: *Direkte spektrographische und spektrometrische Analyse von SiC – Pulvern: ein Vergleich*. Vorträge von „Colloquium Analytische Spektroskopie“ CANAS’93, Obersdorf, S. 955–961 (1993).
- [81] K. Flórián, J. Hassler: *Direkte Spektralanalyse von keramischen Pulvern: Traum oder Realität?* Vorträge CANAS’95 (Colloquium Analytische Atomspektroskopie) Konstanz 1995; Bodenseewerk Perkin-Elmer GmbH, S. 473–479 (1996).
- [82] J. Hassler, P. R.Perzl: Direkte Feststoff-Spektralanalyse am Beispiel eines Kombinationsspektrometers. *GIT Labor-Fachzeitschrift* **40**, 989–995 (1996).
- [83] J. Hassler, O. Förster, P. Perzl, K. Flórián, E. Surová: Optimierungsmöglichkeiten an einem modernen DC- ARC Gleichstrombogen als OES-Quelle für die direkte Feststoff-analyse. In: *CANAS’99 – Colloquium Analytische Spektroskopie, Vortragskurzfassungen*, Konstanz, MI-16, S. 172 (1999).
- [84] K. Flórián, J. Haßler, E. Surová: DC arc spectrometry of solids : some new aspects of an old method. *J. Analyt. Atom. Spectrosc.* **14**, 559–564 (1999).
- [85] K. Flórián, J. Haßler, O. Förster: A long-term validation of the modernised DC-ARC-OES solid-sample method. *Fresenius J Anal Chem* **371**, 1047–1051 (2001).
- [86] R. Matschat, J. Haßler, H. Traub, A. Dette: Multielement trace determination in SiC powders: assessment of interlaboratory comparisons aimed at the validation and standardization of analytical procedures with direct solid sampling based on ETV ICP OES and DC arc OES. *Anal Bioanal Chem* **383**, 1060–1074 (2005).
- [87] J. Hassler, Gy. Záray, K. Schwetz, K. Flórián: Speciation of Aluminium in silicon carbide by ETV – ICP –OES. *J. Analyt. Atom. Spectrosc.* **20**, 954–956 (2005).
- [88] K. Flórián, W. Fischer, H. Nickel: Direct Solid Sample Analysis of Silicon Carbide Powders by Direct Current Glow Discharge and Direct Current Arc Emission Spectrometry. *J. Analyt. Atom. Spectrom.* **9**, 257–262 (1994).
- [89] T. Kántor, J. Haßler, O. Förster: Determination of trace metals in industrial boron carbide by solid sampling optical emission spectrometry. Optimization of DC arc excitation (current, atmosphere and chemical modifier). *Microchim. Acta* **156**, 231–243 (2007).

- [90] K. Flórián, M. Gálová, L. Koller, E. Krakovská, L. Lux, M. Matherny, H. Nickel, N. Pliešovská: Complex method for the determination of minor- and trace-elements in gravitation dust sediments. *Acta Chim. Hung. – Models in Chemistry* **129**, 611–617 (1992).
- [91] K. Flórián, J. Hafler, N. Pliešovská, W. Schrön: Direct Spectrochemical Analysis of Solids: A Method for Characterization of Sediments. *Microchem. J.* **54**, 375–383 (1996).
- [92] Gy. Heltai, I. Fekete, Z. Gémesi, K. Percsich, K. Flórián, Zs. Tarr: Environmental Evaluation of a Local Lake Chain Affected by Wastewater by Means of Spectrochemical Analytical Methods. *Microchem. J.* **59**, 125–135 (1998).
- [93] S. Ružicková, J. Bajuszová, L. Koller, M. Matherny, K. Flórián: Comparison of the evaporation processes of classical spectrography and optical spectrometry tandem technique for the determination of the relevant environmental elements. *Microchim. Acta* **156**, 115–120 (2007).
- [94] K. Flórián, M. Matherny, H. Nickel, N. Pliešovská, K. Uhrinová: Environmental Characteristics of the Atmosphere of Residential Agglomerations. I. Dustiness of the Agglomeration. *Chem. Papers* **57**, 368–372 (2003). II. Main, Minor and Trace Elements in the Gravitation Dust Sediments. *Chem. Papers* **57**, 373–380 (2003).
- [95] K. Uhrinová, K. Flórián, M. Matherny: Statistical Evaluation and the Nature of the Deposited Dust of the Residential Agglomerations of the City Košice. *Chem. Papers* **59**, 230–234 (2005).
- [96] M. Horváth, V. Boková, Gy. Heltai, K. Flórián, I. Fekete: Study of application of BCR sequential extraction procedure for fractionation of heavy metal content of soils, sediments, and gravitation dusts. *Toxicological & Environmental Chemistry* **92**, 429–441 (2010).
- [97] M. Horváth, G. Halász, E. Kucanová, B. Kuciková, I. Fekete, D. Remeteiová, Gy. Heltai, K. Flórián: Sequential extraction studies on aquatic sediment and biofilm samples for the assessment of heavy metal mobility. *Microchem. Journal* **107**, 121–125 (2013).
- [98] H. Nickel: Thermochemische Reaktionen in borhaltigen Graphitelektroden und ihr Einfluß auf spektroskopische Ergebnisse bei Anregung im Gleichstrombogen. *Spectrochim. Acta* **21**, 363–378 (1965).
- [99] R. Rautschke: Der Einfluss chemischer Reaktionen in Kohleelektroden auf die Intensität von Spektrallinien. *Spectrochim. Acta* **23 B**, 55–66 (1967).
- [100] H. Nickel: Thermochemical reactions of high-temperature resistant compounds of transition elements in graphite electrodes with arc excitation in nitrogen or argon atmosphere. *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **249**, 353–365 (1970).
- [101] E. Plško, J. Kubová: Effect of the discharge temperature on the evaporation of samples for spectrochemical analysis. *Coll. Czech. Chem. Commun.* **42**, 2858–2861 (1977).
- [102] E. Plško: Sledovanie odparovania nevodivých materiálov z uhlíkových elektród pri pektálnej analýze (Nemvezető anyagok szénelektrodokból való elpárolgásának vizsgálata szinképelemzésnél). *Chem. Zvesti* **18**, 830–836 (1964).

- [103] T. Kántor, E. Pungor: Relationship between the general laws of vapor-liquid equilibria and the analytical curve of emission spectrometry. *Spectrochim. Acta* **29 B**, 139–154 (1974).
- [104] E. Plško: Les proprietes spectrochimiques de certaines sources lumineuses. *Pure & Appl. Chem.* **48**, 69–75 (1976).
- [105] K. Flórián, H. Nickel, Z. Zadgorska: DC arc spectroscopic study of thermochemical reactions of modifiers in SiC ceramics. *Fres. J. Anal. Chem.* **345**, 445–450 (1993).
- [106] K. Flórián, K. Zimmer: Influence of additives on the main performance parameters of a multielement spectrographic method for powder analysis using a freeburning D.C. arc. *Spectrochim. Acta* **41 B**, 1025–1041 (1986).
- [107] E. Plško: Abhängigkeit der Regression und der Korrelation der Intensitäts-logarithmen in der Streudiagrammen von der Parametern der untersuchten Spektrallinien. *Coll. Czech Chem. Commun.* **30**, 1246–1254 (1965).
- [108] M. Matherny: Prüfung der Homologie von Spektrallinienpaaren. *Chem. Zvesti* **24**, 112–120 (1970).
- [109] G. Holdt: A Study of the Influence of Buffers on the Accuracy and Sensitivity of Spectrochemical Results. *Appl. Spectrosc.* **16**, 96–100 (1962).
- [110] M. Matherny: Die Matrixeffekte bei der Emissionsspektrochemie. *Chem. Anal. (Warszawa)* **11**, 1053–1063 (1966).
- [111] M. Matherny: Über den spektrochemischen Matrixeffekt I. *Chem. Anal. (Warszawa)* **21**, 339–354 (1976); II. *Chem. Anal. (Warszawa)* **21**, 1053–1059 (1976).
- [112] K. Flórián: A spektrokémiai matrixhatás vizsgálatá porok középészültségű szikragerjesztésénél. *Kémiai Közlemények* **48**, 347–363 (1978).
- [113] K. Danzer, L. A. Currie: Guidelines for Calibration in Analytical Chemistry. *Pure & Appl. Chem.* **70**, 993–1014 (1998).
- [114] K. Flórián, A. Lavrin, M. Matherny: Festlegung der linearverlaufenden Kalibrations-Funktionen. *Chem. Zvesti (Chem. Papers)* **27**, 623–633 (1973).
- [115] J. Kubová, E. Plško: Zum Problem der Linearisierung von spektroanalytischen Eichkurven. *Chem. Zvesti (Chem. Papers)* **32**, 631–638 (1978).
- [116] M. Matherny, J. Ondáš: Einsatz von Rechenanlagen in der Emissionsspektrochemie für Aufstellung, Bewertung und Linearisierung der analytischen Eichgeraden. *Anal. Chim. Acta* **133**, 51–66 (1981).
- [117] M. Matherny, J. Ondáš: Einsatz von Rechenanlagen in der Emissionsspektrochemie II. Teil. Aufstellung, Bewertung und Linearisierung der analytischen Eichgeraden. *Anal. Chim. Acta* **133**, 137–150 (1981).
- [118] R. Klockenkämper, H. Bubert: Eichfunktion und Analysnefehler in der spektrochemischen Analytik – I. Regression bei konstanter Standardabweichung für die Messgröße. *Spectrochim. Acta* **37 B**, 127–144 (1982).
- [119] H. Bubert, R. Klockenkämper: Eichfunktion und Analysnefehler in der spektrochemischen Analytik – II. Gewichtete Regression bei ungleicher Genauigkeit der Messungen. *Spectrochim. Acta* **38 B**, 1087–1098 (1983).

- [120] K. Flórián: Az analitikai hitelesítés a spektrográfias elemzésben. *Magy. Kém. Foly.* **93**, 554–563 (1987).
- [121] W. Funk, V. Damman, G. Donnevert: *Quality Assurance in Analytical Chemistry*. Verlag Chemie, Weinheim–New York (1995).
- [122] J. Van Loco, M. Elskens, Ch. Croux, H. Beernaert: Linearity of calibration curves: use and misuse of the correlation coefficient. *Accred. Qual. Assur.* **7**, 281–285 (2002).
- [123] S. Kromidas: *Validierung in der Analytik*. Wiley-VCH, Weinheim (1999).
- [124] J. Pauwels, C. Vandecasteele: Determination of the minimum sample mass of a solid CRM to be used in chemical analysis. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **345**, 121–123 (1993).
- [125] K. Flórián, J. Hassler, P. Rutarová, Gy. Záray: Cheking the Equivalency of One- Standard and Multistandard Calibration Methods in Solid-Sampling Atomic Spectroscopy. *Chem.Papers* **57**, 151–154 (2003).
- [126] K. Flórián, J. Haßler, O. Förster, V. Boková: Calibration in Solid-Sample Spectrometry: Statistical Routine or Komplex of Problems. *Microchim. Acta* **156**, 89–93 (2007).
- [127] K. Eckschlager, V. Štěpánek: *Information Theory as Applied to Chemical Analysis*. Wiley, New York (1979).
- [128] K. Eckschlager, K. Danzer: *Information Theory in Analytical Chemistry*. J. Wiley&Sons Inc., New York (1994).
- [129] M. Matherny, K. Eckschlager: Anwendung der Informationstheorie in der Atom-Spektrochemie. *Chem. Zvesti* **38**, 479–489 (1984).
- [130] K. Flórián, M. Matherny: Informationstheorie – ein Mittel für die Bewertung von spektrochemischen Mehrkomponenten – Analysenmethoden. *Fres. Z. anal. Chem.* **324**, 525–530 (1986).
- [131] K. Flórián, M. Matherny: Comparison and evaluation of ISO and information theory based validation procedures for spectroscopic data. *Chem. Anal. (Warszawa)* **48**, 667–676 (2003).
- [132] K. Flórián, J. Hassler, M. Matherny, A. Liebmam, W. Schrön, Gy. Záray: Evaluation of the Information Content of Solid-Sampling Spectrochemistry Methods Using the Theory of Information. *Microchem. Journal* **58**, 256–261 (1998).
- [133] K. Danzer, K. Flórián, J. Hassler, M. Matherny, W. Schrön, Gy. Záray: Comparison of solid sampling spectrochemical methods by means of multivariate statistics and information theory. *J. Anal. Atom. Spectrosc.* **13**, 371–375 (1998).
- [134] K. Flórián, J. Hassler, A. Hudák, M. Matherny: Direct Spectrometry of Solids from Point of View of Information Characteristics. *Fresenius J. Anal. Chem.* **363**, 160–164 (1999).
- [135] *Critical raw materials for the EU, Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials*. [http://ec.europa.eu/enterprise/policies/rawmaterials/documents/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/enterprise/policies/rawmaterials/documents/index_en.htm).
- [136] *Council Decision Establishing the Specific Programme Implementing Horizon 2020 – The Framework Programme for Research and Innovation. Climate action, environment, resource efficiency and raw materials*. Informal draft discussion document (23 August 2013).

- [137] *European Innovation Partnership on Raw Materials Strategic Implementation Plan for the European Innovation Partnership on Raw Materials, Part I*. Final Version – 18/09/2013.
- [138] Y. Shao: *A novel device for powder sample introduction into the inductively coupled plasma and proposed strategy of powder sample preparation*. *Spectrochim. Acta* **65 B**, 967–972 (2010).



Erdy János  
Bodhradovszky József

Wenzel Gusztáv  
Fábian Lajos  
Nagy János

Arany János  
Terintetes Nagygyűlés!

32. § a egy szót:  
Minden újonnan választott tag, a külső kivétel  
lel, osztályába tartozó dolgot felolvasásával,  
vagy személyes meg nem jelenhetés esetén beüldé-  
sével, legfeljebb egy év alatt kétszer; külsőben meg-  
választása meg nem működően."

Lehetnek esetek, melyekben kivált vidéken la-  
kor gátolhatná a határidőt megtartani: de hallga-  
tag elvéni a szabály meg nem tartatását, amellyel  
tesz, mint örvös szabályzatunkat erőltetve terintem  
a következéskorra figyelmeztetnem J. Aradon  
át sürgetélen.  
Indítványba hozatik tehát, hogy egyelőre a  
tölt a székfoglalás által meg nem  
hát kitöröltesse, az 1866  
teretessé, je

